

Reaktionen γ -substituierter Alkylcarbene

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Hans-Walter Bücking
aus Düsseldorf

Marburg 1967

Reaktionen γ -substituierter Alkylcarbene

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn



vorgelegt von

Hans-Walter Bücking

aus Düsseldorf

Marburg 1967

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg



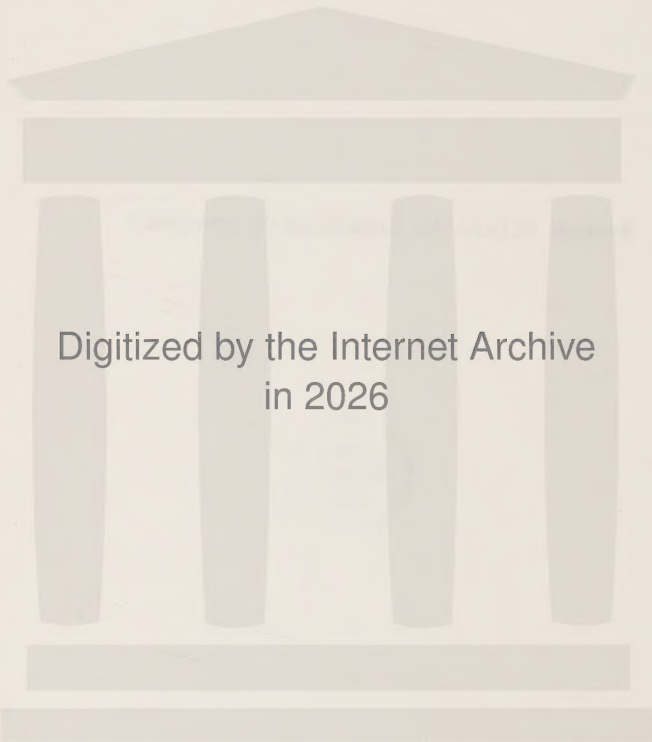
Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg als Dissertation angenommen am 24. 5. 1967

Tag der mündlichen Prüfung: 28.6. 1967

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Einleitung	2
1.1. Definition der Carbene	2
1.2. Erzeugung von Carbenen	2
1.3. Einschleibungs- und Umlagerungsreaktionen der Carbene	4
1.4. Problemstellung	5
2. Verhalten von γ -substituierten Alkylcarbenen	6
2.1. (2-Dimethylamino-1.1-dimethyl-äthyl)-carben	6
2.2. (1.1-Dimethyl-2-phenyl-äthyl)-carben	7
2.3. Tert.Amyloxy-carbonyl-carben	12
2.4. Diskussion der Ergebnisse	16
3. Carben-Zwischenstufen, die sich vom Dimethyl- malondialdehydbis(dimethylacetal) ableiten	19
3.1. (2.2-Dimethoxy-1.1-dimethyl-äthyl)-carben	19
3.1.1. Diskussion der Ergebnisse	21
3.2. ((1-Methyl)-cyclopropyl)-carben	22
3.2.1. Diskussion der Ergebnisse	23
3.3. (1-Methyl-1-carbena-äthyl)-carben	29
3.3.1. Diskussion der Ergebnisse	31
3.3.1.1. Diskussion über die Ent- stehung der Reaktionsprodukte	31
3.3.1.2. Quantitative Auswertung der Reaktionsprodukte	36
4. Zusammenfassung der Ergebnisse	38
5. Beschreibung der Versuche	40
6. Literaturverzeichnis	66

1. Einleitung

1.1. Definition der Carbene

Carbene sind Zwischenstufen, in denen der Kohlenstoff nur zwei Bindungen eingeht (1). Es verbleiben noch zwei freie, nicht bindende Elektronen am Kohlenstoff, die entweder parallelen Spin (Triplett-Zustand) oder antiparallelen Spin (Singulett-Zustand) haben können. Die Singulett-Carbene kann man als Elektronenmangelverbindungen bezeichnen, vergleichbar mit den Carboniumionen; die Triplett-Carbene sind vergleichbar mit Diradikalen (Fig.1).

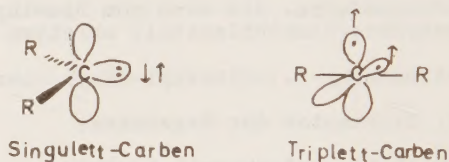
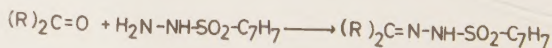


Fig. 1

1.2. Erzeugung von Carbenen

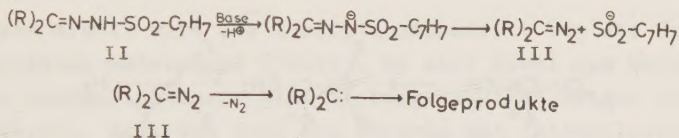
Es gibt mehrere Methoden, um Carbene darzustellen. In dieser Arbeit wird die Bamford-Stevens-Reaktion (2) zur Erzeugung der Carbene angewandt. Man stellt die Carbene durch alkalisch-thermische Spaltung der entsprechenden Tosylhydrazone her. Die Diazo-Verbindung tritt bei dieser Reaktion nur "in situ" auf. Die Tosylhydrazone erhält man durch Umsetzung von äquimolaren Mengen Aldehyd und Tosylhydrazid I (3) in einem geeigneten Lösungsmittel. Man bekommt meistens eine gute Ausbeute an Tosylhydrazonen II (sprachliche Kurzform "Tosone").



I

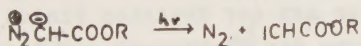
II

Das Toson wird in einem protonenfreien Lösungsmittel (Diglyme = Diäthylenglykoldimethyläther) gelöst und unter gutem Rühren in eine Suspension von Natriummethylat in Diglyme bei erhöhter Temperatur (150-170°) eingetropft. Hierbei bildet sich die Diazoverbindung (III) und zersetzt sich thermisch unter Stickstoffabspaltung zu den entsprechenden Carben-Folgeprodukten.



Nach neuesten Arbeiten (4) sind einige Diazoverbindungen durch trockene Pyrolyse von Lithiumsalzen der Tosylhydrazone isoliert worden.

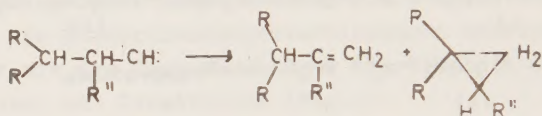
Eine zweite Darstellungsmöglichkeit von Carbenen ist die Zersetzung von Diazoverbindungen durch Licht. Diese Methode kann man nur dann anwenden, wenn man die Diazoverbindung in reiner Form gut isolieren kann. In dieser Arbeit wird die Darstellung einer Alkoxy-carbonyl-carben-Zwischenstufe durch Belichtung der entsprechenden Diazoverbindung beschrieben (5).



ICHCOOR $\longrightarrow$ intra- und intermolekulare
Einschiebungsprodukte

1.3. Einschleibungs- und Umlagerungsreaktionen der Carbene

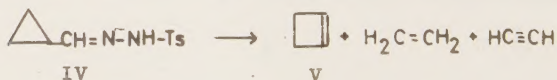
In γ -substituierten Alkylcarbenen treten Einschleibungsreaktionen in γ - und β -Kohlenwasserstoffbindungen auf. Bei β -Wasserstoffverschiebung erhält man Olefine, und unter Einschleibung in γ -C-H-Bindung entstehen Cyclopropanderivate als stabile Endprodukte (6).



Die Strukturabhängigkeit der Cyclopropanbildung ist eingehend untersucht worden; dabei wurden folgende Einflüsse beobachtet (7):

- eine Bindungsselektivität zugunsten sekundärer und (wahrscheinlich) tert.-C-H-Bindungen,
- eine sterische Hinderung bei der Bildung von cis-1.2-Dialkyl- und 1.1.2-Trialkyl-cyclopropanen,
- eine Zunahme der Selektivität mit wachsender Molekülgröße, deren Ursache noch ungeklärt ist.

Außerdem können auch Umlagerungsreaktionen am Carbenkohlenstoffatom auftreten. Diese Art der Reaktion findet man immer dann, wenn durch Neuordnung der Elektronen aus dem instabilen Carbenzwischenprodukt ein stabiles Endprodukt entsteht (8). Eine Ringerweiterung tritt bevorzugt im Cyclopropan-carbox-aldehydosylhydrazon IV(9)



und Ringverengung im Carbena-cyclobutansystem auf.



1.4. Problemstellung

In dieser Arbeit wird der Substituenteneffekt bei der Cyclopropanbildung untersucht (10-12). Es soll dabei der Mechanismus der intramolekularen Einschleibsreaktion weiter erhellt werden. Außerdem wird ein Beitrag zur intramolekularen Reaktion von Alkyloxy-carbonyl-carbenen gebracht (13,14). Im zweiten Teil werden Carben-Zwischenstufen erzeugt, die sich vom Dimethylmalondialdehyd ableiten. Dabei wird unter anderem die Bildung eines Di-Carbens untersucht. Diese Di-Carbene das einfachste ist ein atomarer Kohlenstoff finden heutzutage in der präparativen- und auch theoretischen organischen Chemie (15-21) großes Interesse.

Fig. 2 zeigt eine Übersicht über die dargestellten Carben-Zwischenstufen.

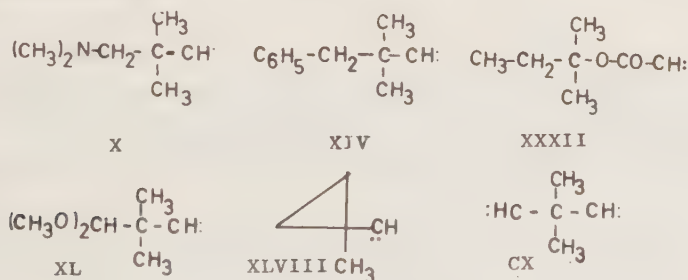


Fig. 2

- X: (2-Dimethylamino-1.1-dimethyl-äthyl)-carben
 XIV: (1.1-Dimethyl-2-phenyl-äthyl)-carben
 XXXII: tert. Amyloxy-carbonyl-carben
 XL: (2.2-Dimethoxy-1.1-dimethyl-äthyl)-carben
 XLVIII: ((1-Methyl)-cyclopropyl)-carben
 CX: (1-Methyl-1-carbena-äthyl)-carben

Das NMR-Spektrum von XII zeigt Multipletts bei 9,6-9,95 τ (2 H, Cyclopropan-CH₂) und 8,7-8,8 τ (1 H, Cyclopropan-CH) sowie Singulets bei 9,1 τ (3 H, -CH₃), 8,85 τ (3 H, -CH₃) und 7,9 τ (6 H, -(CH₃)₂N-).

Die gaschromatographischen Retentionszeiten der Präparate aus IX und XIIa stimmten überein. Über die Mengenverhältnisse unterrichtet Tabelle 1.

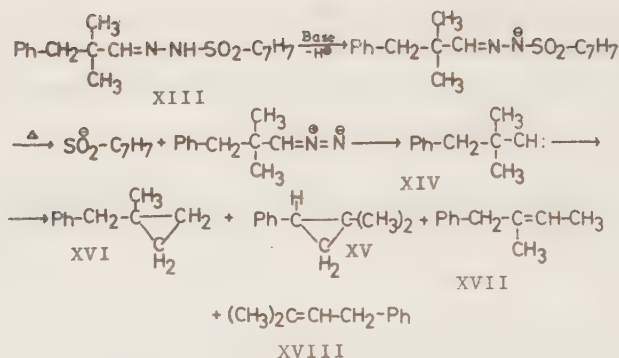
Tab. 1 Alkalisch-thermische Spaltung von IX

Ansatz		Produktenverteilung	
mMol IX ^{a)}	N ₂ ccm	% XI	% XII
25	600	92,2	7,8
10	250	92,3	7,7
10	250	94,7	5,3
10	250	93,9	6,1

a) mit 2,5-fachem Überschuß an Natriummethylat

2.2. (1.1-Dimethyl-2-phenyl-äthyl)-carben (XIV)

Das Tosylhydrazon des 2.2-Dimethyl-3-phenyl-propanals (1) XIII (24) wurde mit überschüssigem Natriummethylat in siedendem Diglyme zersetzt. Dabei entstanden 4 Produkte (Gesamtausbeute 70-70 %), die sich durch präparative Gaschromatographie trennen ließen. Ihre Struktur wurde, wie folgt, im Sinne der Formeln (XV bis XVIII) festgelegt.



Gl. 9

XV: 1-Phenyl-2.2-dimethyl-cyclopropan

XVI: 1-Benzyl-1-methyl-cyclopropan

XVII: 2-Methyl-1-phenyl-buten(2)

XVIII: 2-Methyl-4-phenyl-buten(2)

Das NMR-Spektrum von XV zeigt ein Multiplett bei 9,35 τ (Cyclopropan-Protonen), das von einem Singulett bei 9,25 τ nicht scharf getrennt ist (zusammen 5 H). Das Singulett bei 9,25 τ kann man der cis-Methylgruppe zuschreiben, die über der Ebene des Phenylrestes liegt und durch das Feld des diamagnetischen Kreisstromes eine zusätzliche Abschirmung erfährt (25) (Fig.3).

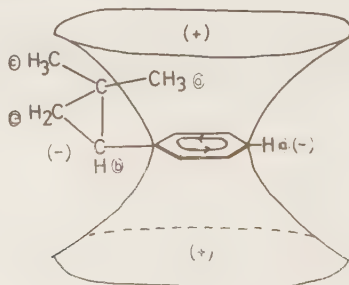
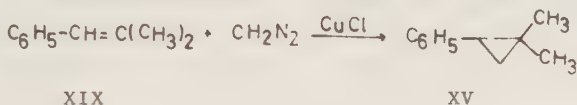


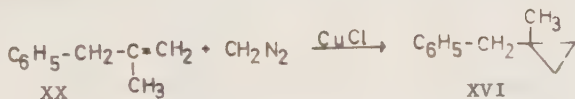
Fig. 3

Es folgt ein Singulett bei 8,8 τ (3 H, trans-CH₃), ein Multiplett bei 8,0-8,3 τ (1 H, Cyclopropanproton in Benzylstellung) und ein Singulett bei 2,85 τ (5 H, Phenyl-Protonen).
XV erhielt man ferner aus 2-Methyl-1-phenyl-propen(1) XIX durch kupferkatalysierte Umsetzung mit Diazomethan. Die gaschromatographischen Retentionszeiten der Präparate aus dem Tosylhydrazon XIII und 2-Methyl-1-phenyl-propen(1) XIX stimmten überein.



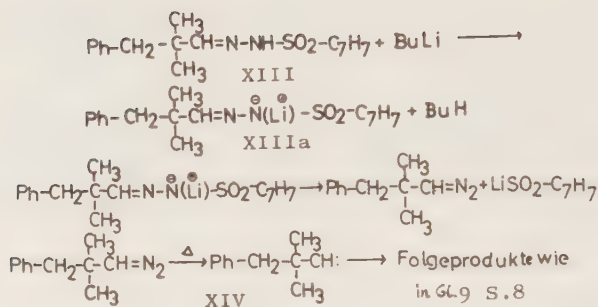
Das NMR-Spektrum von 1-Benzyl-1-methyl-cyclo-propan (XVI) zeigt ein Multiplett bei 9,55-9,8 τ (4 H, Cyclopropan-Protonen) und Singuletts bei 9,05 τ (3 H, -CH₃), 7,5 τ (2 H, Benzyl-CH₂-) und 2,8 τ (5 H, Phenyl-Protonen).

Die kupferkatalysierte Umsetzung von Diazomethan mit 2-Methyl-1-phenyl-propen(2) XX ergab ebenfalls 1-Benzyl-1-methyl-cyclopropan XVI.

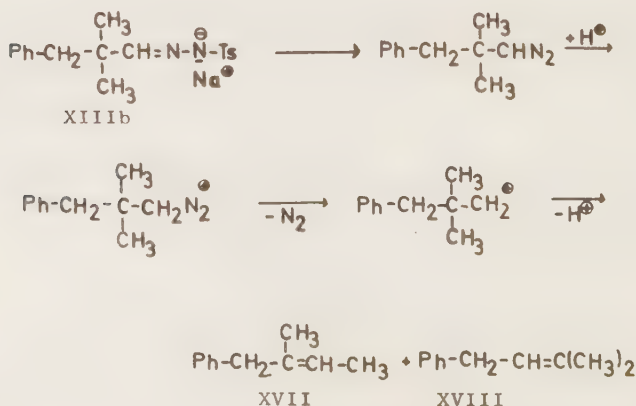


Die Olefine 2-Methyl-1-phenyl-buten(2) XVII und 2-Methyl-4-phenyl-buten(2) XVIII konnten durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert werden (26).

Über die Mengenverhältnisse unterrichtet Tabelle Nr. 2. In ihr ist auch eine Thermolyse des Lithium-Salzes des 2.2-Dimethyl-3-phenyl-propanal(1)-tosylhydrazons XIIIa aufgenommen. Das Lithiumsalz XIIIa (4) entstand aus dem Tosylhydrazon (XIII) durch Umsatz mit n-Butyllithium in THF bei 0°.



Da in diesem Versuch kein Methanol entsteht, sollten protonen-
 katalysierte Nebenreaktionen weitgehend zurückgedrängt sein.
 Das andere Extrem stellt eine Zersetzung des Tosylhydrazons
 XIII mit Natriumglykolat in Glykol dar, die weitgehend unter
 Protonierung der Diazoverbindung über Carbonium-Ionen ver-
 läuft (27,28).



Tab. 2 Alkalisch-thermische Spaltung von XIII

XIII + NaOCH ₃ (2,5-facher Überschuß)	Produktenverteilung %			
	XV	XVI	XVII	XVIII
XIII in Diglyme, 160°	9,6	58,0	22,4	10,0
XIII in Diglyme, 160°	8,7	55,3	25,9	10,1
XIII in Diglyme, 160°	10,5	67,5	15,1	6,9
XIII in Diglyme, 160°	12,8	70,8	12,0	4,6
XIIIa Li-Salz in Diglyme, 160°	14,4	71,7	5,5	2,1 a)
XIII + Na-Glykolat in Glykol, 170-180°	0,6	19,9	46,4	33,1

a) Bei diesem Versuch entstand eine weitere Substanz unbekannter Struktur (6,3 %).

Die Werte der Tabelle 2 lassen vermuten, daß die Bildung der Olefine XVII und XVIII vorwiegend auf eine Protonenkatalyse zurückgeht. Ob daneben in geringem Umfang eine Carben-Umlagerung stattfindet, ist nicht zu entscheiden (das Isomerenverhältnis der Olefine XVII/XVIII ist in Diglyme etwas höher als in Glykol).

2.3. Tert.-Amyloxy-carbonyl-carben (XXXII)

Im allgemeinen führt die photolytische Zersetzung von Diazoessigsäureestern zu Alkyloxy-carbonyl-carbenen, die je nach Darstellungsart unterschiedliche Reaktionen eingehen. In dieser Arbeit wird die Carbenzwischenstufe aus der entsprechenden Diazo Verbindung photolytisch bei der Wellenlänge von 250 und 370 nm (5) erzeugt.

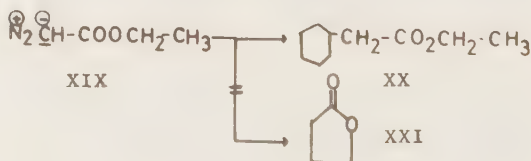
Das reaktive Alkoxy-carbonyl-carben hat nun die Möglichkeit, intramolekular oder intermolekular weiterzureagieren. Schon die Autoren W.von E.Doering und L.H.Knox (5) fanden bei der Belichtung des Diazoessigesters



intermolekulare C-H-Einschiebung, wobei die Reihenfolge der Reaktivität tertiäre > sekundäre > primäre C-H-Bindung ist. Dieselben Autoren berichten in einer weiteren Arbeit (29) über eine Serie von Carbenen (:CH_2 , :CHCOOCH_3 und $\text{:C(COOC}_2\text{H}_5)_2$), deren C-H-Einschiebungen mit steigender Selektivität im Sinne $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ Kohlen-Wasserstoffbindung erfolgen.

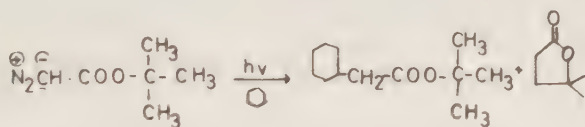
Interessant ist die Frage, inwieweit diese Selektivität der C-H-Einschiebung auch bei intramolekularen Reaktionen auftritt.

Bei der Belichtung von Diazoessigsäureäthylester XIX (14)



find man nur C-H-Einschiebung in das Lösungsmittel XX.
Das γ -Butyrolacton XXI entstand bei der Reaktion nicht.

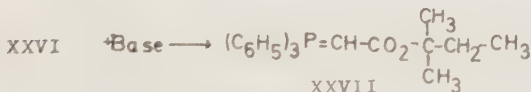
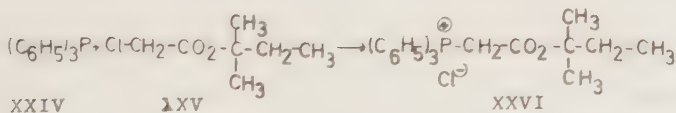
Bei Belichtung von Diazoessigsäure-tert.-butylester konnte erstmalig nachgewiesen werden, daß bei einem Alkoxy-carbonyl-carben intramolekulare C-H-Einschiebung eintreten kann (14). Die Reaktion wird zweifellos durch die raumfüllende tert.-Butylgruppe begünstigt.



XXII (90,5 %) XXIII (9,5%)

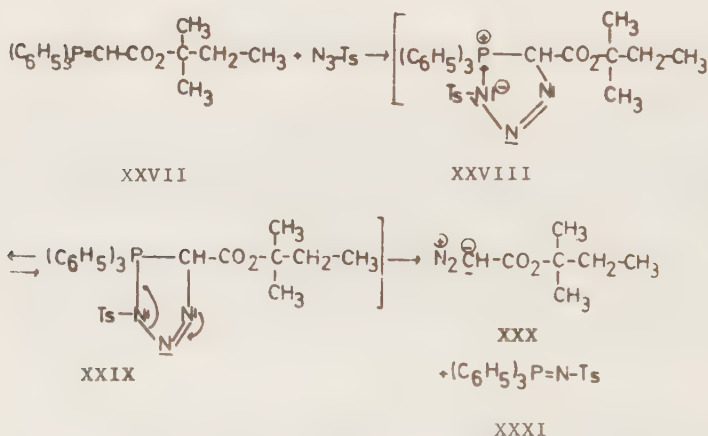
Interessant wäre nun die Feststellung, ob bei der intramolekularen C-H-Einschiebung eines Alkyl-oxycarbonyl-carbens ein Unterschied zwischen prim. (1°), sek. (2°) und [tert. (3°)] C-H-Bindung auftritt, und ob die Reihenfolge der Reaktivität: [tert.] > sek. > prim. C-H-Bindung ist.

Zu diesem Zweck synthetisierte ich den Diazoessigsäure-tert.-amylester XXX analog einem Verfahren von G.R. Harvey (30).



Triphenylphosphin XXIV und Chloressigsäure-tert.-amylester XXV ergaben in 55 % Ausbeute Carbo-tert.-amyoxy-methylen-triphenyl-phosphin-chlorid XXVI. Bei Zusatz von Base (Natrium-tert.-butylat) in tert.-Butanol erhielt man das Ylid XXVII Carbo-tert.-amyoxy-methylen-triphenyl-phosphoran in 72 % Ausbeute.

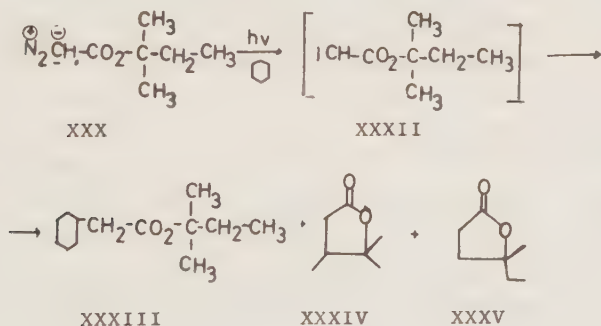
Setzte man Verbindung XXVII in Methylenchlorid mit Tosylazid (31) um, so entstand nach folgendem Reaktionsschema die Diazoverbindung (55 % Ausbeute) und N-Tosyl-triphenylphosphinimin XXXI.



Zersetzte man den Diazoessigsäure-tert.-amylester (XXX) photolytisch, so fand man bei der gaschromatographischen Analyse drei Produkte. (Tabelle 3 unterrichtet über die Belichtungsansätze)

Tab. 3 Belichtung der Diazoverbindung XXX
in Cyclohexan bei Zimmertemperatur

Ansatz	N ₂ -Entwicklung	Ausbeuten bezogen auf N ₂ -Entwicklung
2,6 g (0,017 Mol) in 10 ccm Cyclohexan	332 ccm	89 %
2,6 g (0,017 Mol) in 10 ccm Cyclohexan	273 ccm	74 %
2,2 g (0,014 Mol) in 10 ccm Cyclohexan	220 ccm	70 %



Es entstand das C-H-Einschiebungsprodukt in das Lösungsmittel Cyclohexan: Cyclohexylelessigsäure-tert.-amylester XXXIII und die beiden intramolekularen Einschiebungsprodukte: 3.3.4-Trimethylbutyrolacton XXXIV und γ -Methyl- δ -äthylbutyrolacton XXXV. XXXIV entstand durch intramolekulare C-H-Einschiebung in eine sekundäre Kohlenstoff-Wasserstoffbindung (2°) und XXXV durch intramolekulare C-H-Einschiebung in eine primäre Kohlenstoff-Wasserstoffbindung (1°). Zur Identifizierung wurden authentische Präparate synthetisiert (67-70). Durch gaschromatographische Untersuchungen fand man, daß die Retentionszeiten der synthetisierten Präparate mit den Zer-

setzungsprodukten XXXIII, XXXIV und XXXV auf zwei verschiedenen Säulen übereinstimmten.

Die prozentualen Anteile der einzelnen Produkte kann man aus Tabelle 4 entnehmen.

Tab. 4

XXXIII %	XXXIV % (2°)	XXXV % (1°)	2°/1° (korr.)
95,8	1,43	2,60	1,65
95,15	1,72	3,14	1,64
95,20	1,60	2,98	1,61

2.4. Diskussion der Ergebnisse (10)

Konkurrierende intramolekulare Einschleibungsreaktionen werden zweckmäßig durch "Konkurrenzkonstanten" charakterisiert, z.B. $2^\circ/1^\circ$ = Reaktivität einer sekundären C-H-Bindung/Reaktivität einer primären C-H-Bindung. Die Konkurrenzkonstanten sind aus den Produktenverhältnissen durch statistische Korrektur (Division durch die Zahl der gleichwertigen C-H-Bindungen) abgeleitet. In Tabelle 5 sind die Carbene (X) und (XIV) mit früher (7,32) untersuchten Alkyl- und Alkenyl-carbenen verglichen.

Tab. 5 Konkurrenzkonstanten intramolekularer Einschleibungsreaktionen bei Carbenen

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$			
R	$-\text{CH}_3^{7)}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3^{7)}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{7)}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3^{7)}$
2°/1°	0,78	0,85	0,95	0,95
R	$-\text{CH}=\text{CH}_2^{10,32)}$	$-\text{C}_6\text{H}_5^{10,12)}$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2^{10,12)}$	$-\text{OCH}_3^{10,11)}$
2°/1°	0,43	0,50	0,21	0,06

Der Einfluß der Substituenten R auf die Reaktivität der benachbarten CH_2 -Gruppe ist relativ gering. Vergrößerung des Alkylrestes führt zu einem schwachen Anstieg der Konkurrenzkonstanten (vergl. Diskussion in l.c. 7), während Phenyl-, Vinyl-, Dimethylamino- und Methoxygruppen die Einschlebung in die benachbarte C-H-Bindung erschweren (10,32).

Da die Raumerfüllung der Alkylgruppen mindestens vergleichbar ist, können hierfür keine sterischen Faktoren verantwortlich sein. Das Bild der Substituentenwirkung entspricht weitgehend einem induktiven Effekt, während die Fähigkeit zur Mesomerie keine bedeutende Rolle spielt. Dieses Ergebnis wirft einiges Licht auf den Übergangszustand der Reaktion. Wasserstoff-Übertragung und C-C-Verknüpfung müssen synchron, und nicht in zeitlicher Folge ablaufen. Würde die Reaktion durch eine 1,3-Hydridverschiebung eingeleitet, so sollte die positive (Partial)-Ladung auf C-3 durch mesomeriefähige Substituenten stabilisiert und die Einschlebung in diese Position gefördert werden (Fig. 4).

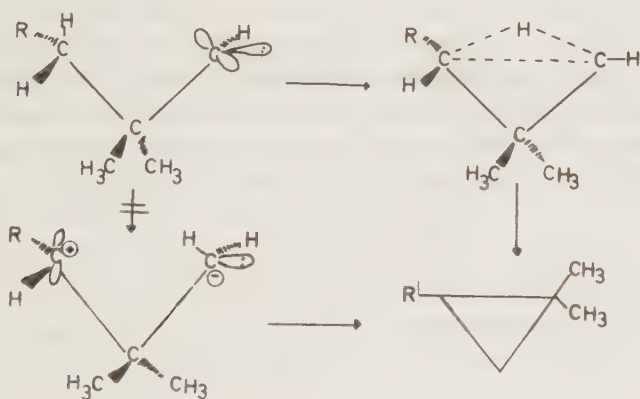
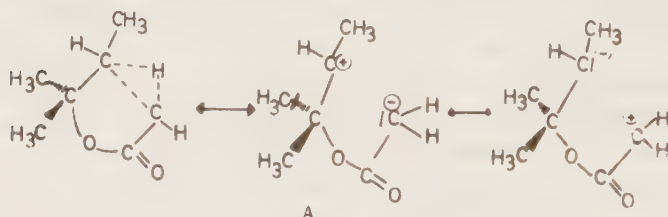


Fig. 4

Anders ist die Situation bei den Alkyloxy-carbonyl-carbenen XXXII. Der Wert der "Konkurrenzkonstante" der intramolekularen C-H-Einschiebungsreaktion beträgt hier: $2^\circ/1^\circ = 1,63$ (vergl. Tabelle 4). Die Selektivität ($2^\circ/1^\circ$) nimmt zu, wenn das Carben Estergruppen trägt (8,29).

Diese erhöhte Selektivität kann durch die Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Übergangszustand gedeutet werden (Fig. 5).

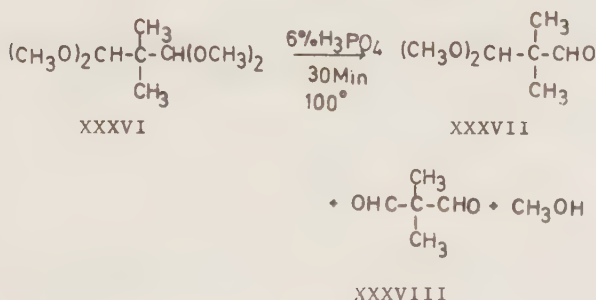


Das Gewicht der Grenzstruktur A wird erhöht, wenn die negative Ladung auf dem Carben-Kohlenstoff durch Estergruppen stabilisiert wird. Dieses wirkt sich insofern auf die Selektivität aus, als die positive Ladung den sekundären Kohlenstoff gegenüber dem primären bevorzugt (vergl. die Stabilität der entsprechenden Carboniumionen). Das bedeutet jedoch nicht, daß Ionen als Zwischenstufen der Einschiebungsreaktionen auftreten (8).

3. Carben-Zwischenstufen, die sich vom Dimethylmalondialdehyd-bis(dimethylacetal) XXXVI ableiten

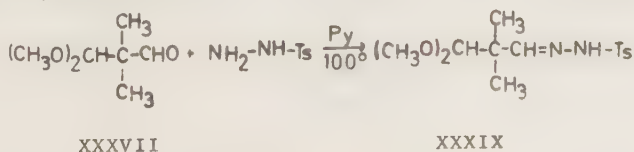
3.1. (2.2-Dimethoxy-1.1-dimethyl-äthyl)-carben (XL)

Als Ausgangsmaterial für das (2.2-Dimethoxy-1.1-dimethyl-äthyl)-carben XL wurde das Dimethylmalondialdehyd-bis(dimethylacetal) XXXVI (33) gewählt. Partielle Verseifung mit 6 % Phosphorsäure ergab das 3.3-Dimethoxy-2.2-dimethyl-propanal(1) XXXVII in 55-68 % Ausbeute.

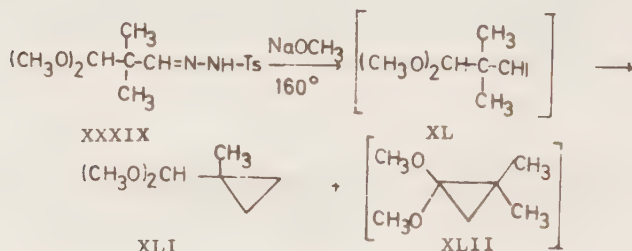


Unterbrach man die Verseifung nicht rechtzeitig, so entstand der Dimethylmalondialdehyd XXXVIII als Hauptprodukt (34). Das 3.3-Dimethoxy-2.2-dimethyl-propanal(1) XXXVII konnte gas-chromatographisch rein abgetrennt werden. Das IR-Spektrum zeigt eine sehr starke Bande bei 1740/cm = Carbonyl-Frequenz. Das NMR-Spektrum des Aldehyds XXXVII zeigt Singulettts bei 8,98 τ (6 H, zwei- CH_3), bei 6,53 τ (6 H, zwei Methoxygruppen), 5,77 τ (1 H, Acetal-Proton) und 0,35 τ (1 H, Aldehyd-Proton).

Die Umsetzung des 3.3-Dimethoxy-2.2-dimethyl-propanals(1) XXXVII mit Tosylhydrazid in Pyridin ergab das Tosylhydrazon XXXIX in 69 % Ausbeute.



Das Tosylhydrazon XXXIX des 3.3-Dimethoxy-2.2-dimethylpropanals(1) wurde mit überschüssigem Natriummethylat in siedendem Diglyme zersetzt. Dabei entstand nur ein Produkt XLI in 30 % Ausbeute, das sich durch präparative Gaschromatographie rein abtrennen ließ.



Das NMR-Spektrum des Cyclopropanderivates XLI zeigt ein Multiplett bei 9,30-9,95 τ (4 H, Cyclopropan-Protonen) und Singulett bei 8,95 τ (3 H, $-\text{CH}_3$), 6,75 τ (6 H, zwei Methoxy-Gruppen) und 5,85 τ (1 H, Acetal-Proton). Das Cyclopropan-derivat XLII entstand bei dieser Reaktion offensichtlich nicht. (Die Gaschromatogramme zeigten außer dem Lösungsmittel-peak nur einen Peak).

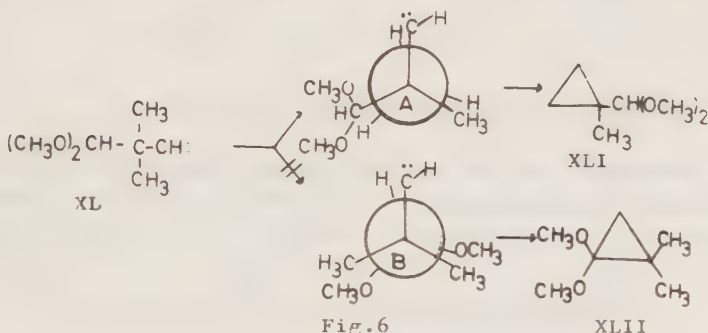
Tabelle 6 unterrichtet über eingesetzte Mengen an Tosylhydrazon XXXIX und über die Ausbeuten an 1-Methyl-cyclopropyl-carboxaldehyd-dimethylacetal XLI.

Tab. 6

Ansatz mMol XXXIX	N ₂ ccm	% Ausbeute von XLI (berechnet aus den Gaschromatogrammen)
27 mMol	600 ccm	7,1 %
10 mMol	224 ccm	-
20 mMol	420 ccm	17 %
50 mMol	1050 ccm	27 %

3.1.1. Diskussion der Ergebnisse

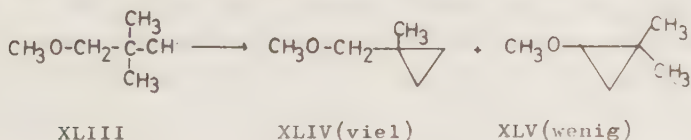
Das Ergebnis der alkalisch-thermischen Spaltung des Tosylhydrazons XXXIX in aprotischem Lösungsmittel ist aus zwei Gründen verständlich. Führen wir zuerst eine sterische Betrachtung des Übergangszustandes bei der Carben-C-H-Einschiebung durch (Fig. 6).



Die Einschiebung in eine tert.-C-H-Bindung läßt sich hier nicht verwirklichen, ohne daß im Übergangszustand zwei Methoxy-Methyl-Wechselwirkungen auftreten. Die Konformation des Übergangszustandes "B" ist sehr ungünstig. Durch die sterische Wechselwirkung der beiden Methoxygruppen ist die Bildung des Cyclopropanderivates XLII stark behindert.

Der zweite und schwerwiegendere Grund ist der induktive Effekt der beiden Methoxygruppen (Vergl. Diskussion in Kap. 2.4.(10)).

Schon bei einer Methoxygruppe in dem System XLIII (10,11)

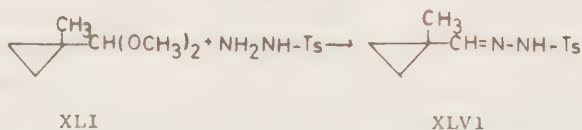


ist die Konkurrenzkonstante ($2^{\circ}/1^{\circ} = 0,06$) sehr klein. Die C-H-Einschiebung in die der Methoxygruppe benachbarten C-H-Bindungen ist hier schon sehr erschwert. Daher entsteht das Cyclopropanderivat XLV nur in geringen Mengen.

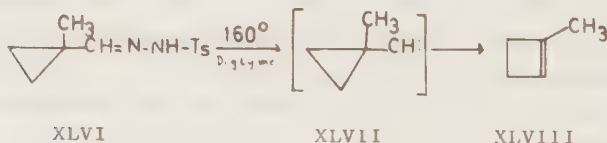
Der induktive Effekt wird durch das Vorhandensein von zwei Methoxygruppen im System XL vergrößert, so daß die Bildung des Cyclopropanderivates XLII (analog XLV) nicht nachweisbar ist.

3.2. [(1-Methyl)-cyclopropyl]-carben XLVII

Das (1-Methyl)-cyclopropyl-carboxaldehyd-dimethylacetal XLI diente als Ausgangsprodukt für die Darstellung der (1-Methyl)-cyclopropyl-carbenzwischenstufe XLVII.

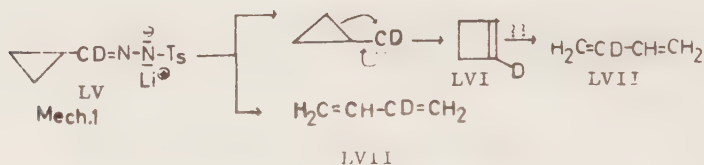


Das Tosylhydrazon XLVI des (1-Methyl)-cyclopropyl-carboxaldehyds wurde einer alkalisch-thermischen Spaltung unterzogen.

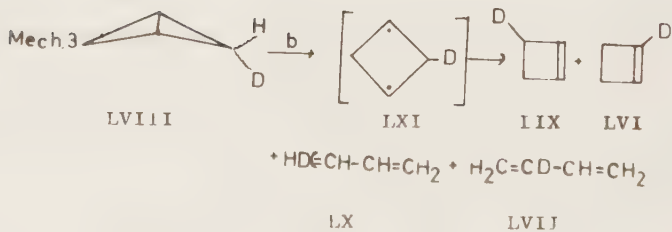
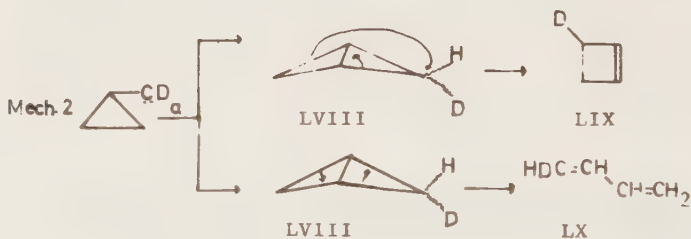


Als Hauptprodukt entstand 1-Methyl-cyclobuten XLVIII. Geringe Mengen konnten gaschromatographisch abgetrennt werden. Ein IR-Spektrum in der Gasphase zeigte eine sehr scharfe Bande bei 854 cm^{-1} . Diese Bande stimmt überein mit dem IR-Spektrum eines authentischen Präparates XLVIII. Friedmann und Schechter

Um den Carbenmechanismus genauer studieren zu können, führten die Autoren Friedmann und Schechter thermische Zersetzungen von Lithium-cyclopropan-carboxaldehyd-D-tosylhydrazonen LV durch (38).



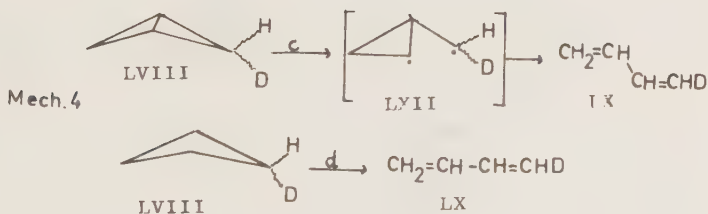
Ringerweiterung ergibt Cyclobuten-1-D LVI und Ringsprengung 1,3-Butadien-2-D LVII. Eine Reaktion über eine bicyclische Zwischenstufe LVIII konnte ausgeschlossen werden. (vergl. Weg a und b)



Die Mechanismen 2 und 3 sind nicht gültig, da bei der Thermolyse des trockenen Salzes LV (125°) nur die Produkte Cyclobuten-1-D LVI (44 %) und 1.3-Butadien-2-D LVII entstanden. Bei dem Auftreten von bicyclischen Zwischenstufen LVIII (Mech. 2) müßte man Cyclobuten-2-D LIX und 1.3-Butadien-1-D LX finden.

Schließlich kann man noch einen Zerfall des Bicyclo(1.1.0)-butan-1-D LVIII über eine diradikalische Zwischenstufe diskutieren (Mech. 3). Hier müßte man ein Gemisch von Cyclobuten-1-D LVI, Cyclobuten-2-D LIX, 1.3-Butadien-1-D LX und 1.3-Butadien-2-D LVII finden. Diese Voraussagen stimmen aber nicht mit dem Experiment überein

Nach neuesten Überlegungen kann man noch einen Mechanismus 4 diskutieren (39)

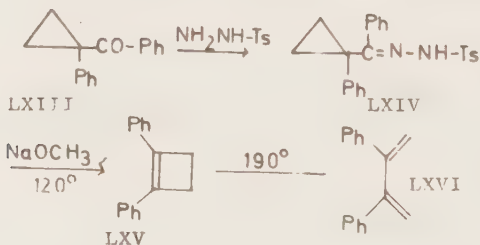


Der Zerfall der bicyclischen Zwischenstufe LVIII verläuft über ein Biradikal LXII (Weg c). In Weg d isomerisiert das Bicyclobutan über einen Synchronmechanismus durch Öffnen des Ringes im conrotatorischen Sinn zu 1.3-Butadien-1-D. Wendet man die Regel von Woodward und Hoffmann an, so erhält man folgendes Bild (40).



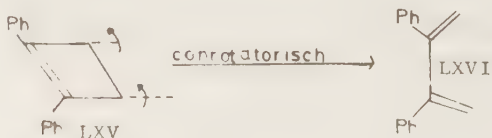
Dieser Mechanismus 4 ist hier uninteressant, da nur 1.3-Butadiene-1-D entstehen, die bei der Zersetzung LV nicht gefunden worden sind.

Bei der basenkatalysierten Zersetzung von (1-Phenyl)-cyclopropyl-phenyl-ketontosylhydrazon LXIV (41) in N-Methyl-2-pyrrolidon bei 120° entsteht 1.2-Diphenyl-cyclobuten LXV.

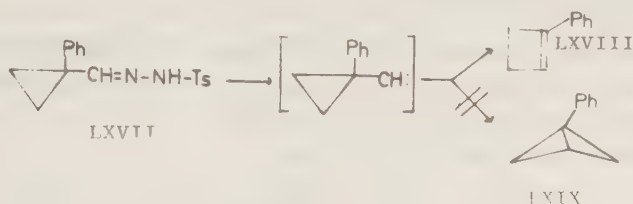


Die thermische Valenzisomerisierung (190°) von LXV ergibt 2.3-Diphenyl-butadien-1.3 LXVI.

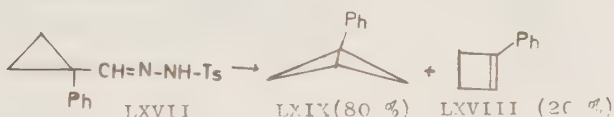
Man kann die Ringöffnung bei thermischer Isomerisation von Cyclobutenen als rein conrotatorisch bezeichnen (40).



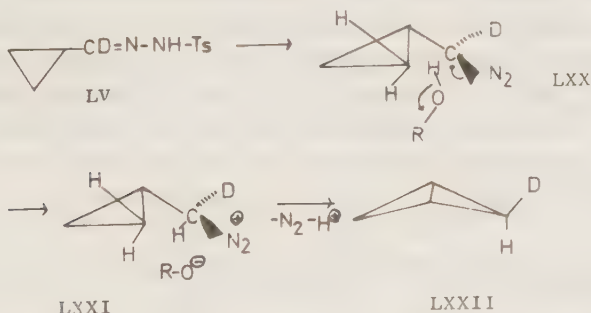
Bei der Zersetzung von 1-Phenyl-cyclopropan-carboxaldehyd-tosylhydrazon LXVII fanden die Autoren J.W.Wilt und J.M. Kostorik (42) keine bicyclische Verbindung LXIX.



H.M.Frey und I.D.R.Stevens (37) erhielten dagegen hauptsächlich bei der Zersetzung von LXVII 1-Phenyl-bicyclo(1.1.0)-butan (80 %) und nur 20 % 1-Phenyl-cyclobuten LXVIII.



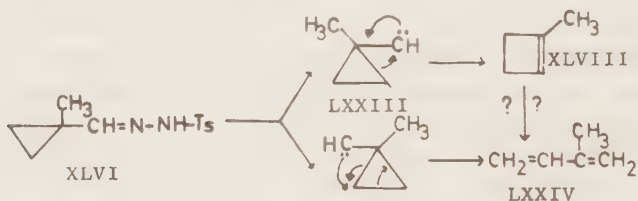
Die Bildung von Bicyclo(1.1.0)-butan-derivaten verläuft über einen Carboniumionenmechanismus (39).



Cyclopropyldiazomethan entsteht als Zwischenstufe LXX. Ein Proton wird vom Lösungsmittel abstrahiert. Es bildet sich ein Diazoniumion LXXI. Auf Grund sterischer Betrachtungen muß bei der Eliminierung von Stickstoff und Schließung der C-C-Bindung das Deuterium in dem Endprodukt, Bicyclo(1.1.0)-butan-1-D

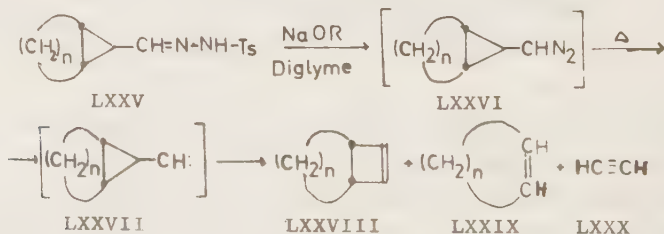
LXXII, in Exostellung stehen. Arbeitet man streng protonenfrei (38), so unterbleibt die Bildung des Bicyclo(1.1.0)-butanderivates gänzlich.

Analog den vorhergehenden Betrachtungen kann man den folgenden Mechanismus für die Entstehung des 1-Methylcyclobutens XLVIII bei der Zersetzung von (1-Methyl)-cyclopropyl-carboxaldehyd-tosylhydrazon XLVI anführen.



Die Zwischenstufe ((1-Methyl)-cyclopropyl)-carben LXXIII stabilisiert sich durch Ringerweiterung zu 1-Methylcyclobuten XLVIII oder durch Ringsprengung zu Isopren LXXIV.

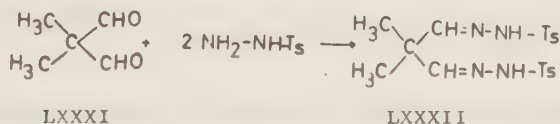
Isopren als zweites mögliches Reaktionsprodukt wurde wahrscheinlich wegen der geringen Mengen an Tosylhydrazon XLVI, die bei der Zersetzung eingesetzt wurden, nicht gefunden. Eine Umwandlung von 1-Methyl-cyclobuten in Isopren erscheint unter den Bedingungen der alkalisch-thermischen Zersetzung fraglich. Als Analogprodukt sollten aus LXXV cyclische 1.3-Diene entstehen (43).



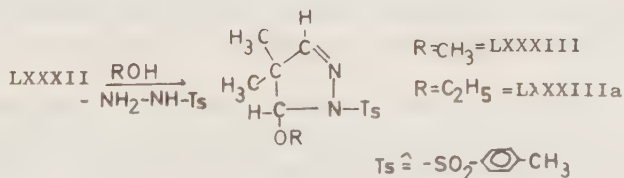
Cyclische 1,3-Diene entstanden weder bei den Bedingungen der Carbenreaktion, noch bei der alkalisch-thermischen Spaltung des Tosons LXXV in Glykol, die über die Carboniumionen läuft (Protonierung des Diazoalkans). Man fand nur das Ringerweiterungsprodukt LXXVIII und die Fragmentierungsprodukte LXXIX und LXXX.

3.3. (1-Methyl-1-carbena-äthyl)-carben (CX)

Polymerer Dimethylmalondialdehyd (44) konnte durch Erhitzen im Öl-Vacuum depolymerisiert werden. Um eine Rückpolymerisation zu vermeiden, wurde der monomere Dialdehyd in Dioxan aufgefangen. Ließ man diese Mischung in eine wässrige Lösung von Tosylhydrazid eintropfen, so entstand in 47 % Ausbeute das Bis-tosylhydrazon LXXXII des Dimethylmalondialdehyds.



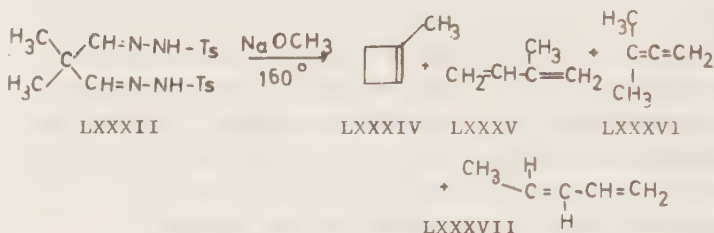
Arbeitet man, wie üblich, in salzsaurer Methanol- oder Äthanol-lösung, so entsteht unter Ringschluß ein Δ^2 -Pyrazolinderivat LXXXIII und LXXXIIIa.



Das NMR-Spektrum von LXXXIII zeigt ein Multiplett bei 2,10-2,75 τ (4 H, Phenyl-Protonen), Singulett bei 3,10 τ (1 H, -N=CH), 5,22 τ (1 H, -CH-N-), 6,50 τ (3 H, -Methoxy-Protonen), 7,60 τ (3 H, CH₃-Ph-SO₂-), 8,90 τ und 9,28 τ (je 3 H, 2 Ring-CH₃-

Gruppen). Ein Multiplett bei 7,85-8,10 τ entsteht durch Verunreinigungen des Lösungsmittels Hexadeuteroacetone.

Das Bis-tosylhydrazon LXXXII wurde mit äquimolaren Mengen Natriummethylat in siedendem Diglyme zersetzt. Dabei identifizierte man 4 Produkte. Ihre Struktur wurde wie folgt im Sinne der Formeln LXXXIV-LXXXVII festgelegt.



LXXXIV: 1-Methyl-cyclobuten, LXXXV: Isopren, LXXXVI: Dimethylallen und LXXXVII: trans-1.3-Pentadien.

Die gaschromatographischen Retentionszeiten der Produkte LXXXIV, LXXXV und LXXXVI stimmten mit den Retentionszeiten von authentischen Präparaten auf zwei verschiedenen Säulen überein. Die Retentionszeit von LXXXVII konnte nur auf einer Säule verglichen werden (Näheres siehe "Experimenteller Teil"). Das Dimethylallen LXXXVI konnte in geringen Mengen gaschromatographisch abgetrennt werden. Das IR-Spektrum in der Gasphase zeigt eine Bande bei 1970 cm^{-1} (typisch für Allene).

Das Tosylhydrazon LXXXII wurde auch in Natriumglykolat/Glykol-Lösung zersetzt (Protonierung der Diazoverbindung (27,28)). Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß als Hauptprodukt Dimethylallen LXXXVI und geringe Mengen an Isopren LXXXV entstand. Über die Mengenverhältnisse der Carben- und Carboniumionen-Zersetzung unterrichtet Tabelle 7.

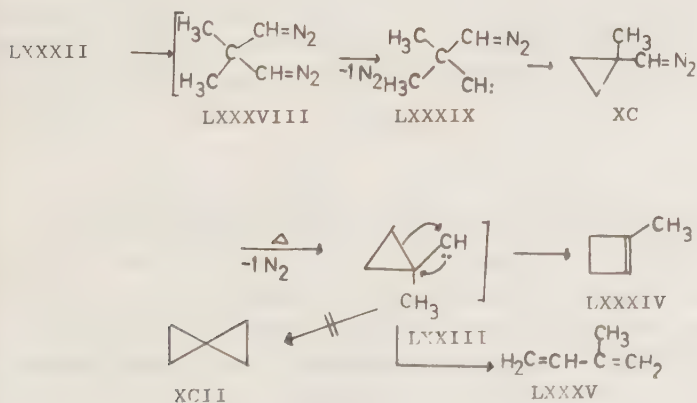
Tab. 7 Alkalisch-thermische Spaltung von LXXXII

Ansatz	LXXXII	N ₂	LXXXIV	LXXXV	LXXXVI	LXXXVII
10 mMol	2,5-facher	250 ccm	37,0 %	11,5 %	37,1 %	14,4 %
Überschuß an Base						
10 mMol	(äquiv.Base)	250 ccm	24,6 %	13,8 %	47,6 %	13,8 %
10 mMol	" "	280 ccm	19,6 %	15,7 %	53,6 %	11,1 %
10 mMol	" "	303 ccm	21,2 %	16,0 %	49,2 %	13,5 %
10 mMol	" "	287 ccm	22,6 %	16,8 %	54,2 %	6,8 %
10 mMol + Na-Glyko-	lat in Glykol	237 ccm	-	4,6 %	95,4 %	-

3.3.1. Diskussion der Ergebnisse

3.3.1.1. Diskussion über die Entstehung der Reaktionsprodukte

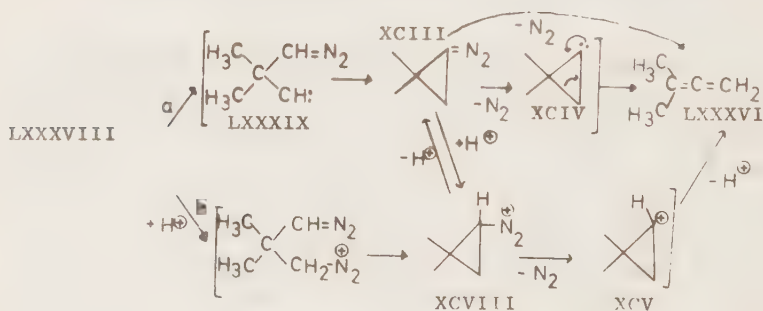
Bei der Zersetzung des Bis-tosylhydrazons des Dimethylmalondialdehyds mit Natriummethylat als Base kann man intermediär eine Bis-diazoverbindung LXXXVIII als Zwischenstufe formulieren.



Man kann annehmen, daß zuerst nur ein Molekül Stickstoff abgespalten wird und daß das entstandene Carben LXXXIX eine intramolekulare C-H-Einschiebung in eine der Methylgruppen -C-H-Bindungen durchführt. Es entsteht (1-Methyl)cyclopropyl-diazomethan XC. Durch weitere Abspaltung des zweiten Stickstoffmoleküls entsteht erneut eine Carben-Zwischenstufe (1-Methyl)-cyclopropyl-carben (LXXIII). Diese Zwischenstufe stabilisiert sich durch Ringerweiterung zu 1-Methyl-cyclobuten LXXXIV und durch Ringsprengung zu Isopren LXXXV (vergl. die Diskussion in Kap. 3.2.1.).

Die Entstehung von Spiro(2.2)pentan XCII, einem C-H-Einschiebungsprodukt des Carbens LXXIII in die Methylgruppe, ist hier nicht beobachtet worden. Offensichtlich ist die Ringerweiterungsreaktion zu 1-Methyl-cyclobuten LXXXIV stark begünstigt.

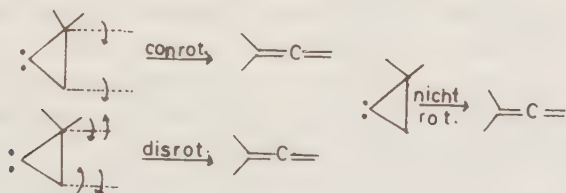
Die Bildung von Dimethylallen LXXXVI kann über zwei Wege geschehen.



Weg a verläuft über eine Einschiebung des Diazocarbens LXXXIX in die C-H-Bindung des Diazokohlenstoffatoms. Es entsteht das 1-Diazo-2.2-dimethyl-cyclopropan XCIII. Dieses geht unter erneuter Stickstoffeliminierung in ein Cyclopropyliden XCIV über, das sich seinerseits durch Ringöffnung zum Dimethylallen LXXXVI stabilisiert.

Auf Grund reaktionskinetischer Betrachtungen (45,46) sind Diazoverbindung XCIII und Carben XCIV Zwischenstufen der Allenbildung. Bei vielen anderen Autoren findet man einen Zerfall der Cyclopropyliden-Zwischenstufe XCIV in das entsprechende Allen (17,20,47-50), so daß dieser Mechanismus hier als gesichert sein dürfte.

Nach neuesten MO-Betrachtungen kann man sich die Öffnung des Cyclopropylidens auf 3 verschiedene Wege vorstellen (51).



1. Konrotatorische Öffnung des Ringes, 2. disrotatorische und 3. nicht rotatorische Öffnung (einfache Aufspaltung von C_2-C_3). Liegt das Cyclopropyliden im Triplettzustand vor, so wird keiner der drei Wege eingeschlagen (ungünstige Symmetrie der MO's).

Diese rein theoretische Betrachtung konnte auch im Experiment bestätigt werden (52).

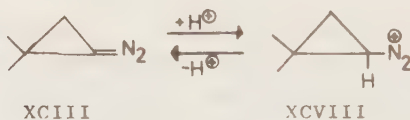
Triplett $C(p^3)$ reagiert mit Olefinen zu einem Triplett Cyclopropyliden.



Dieses stabilisiert sich nicht zu Allen, sondern reagiert mit überschüssigem Olefin zu Spiroverbindungen.

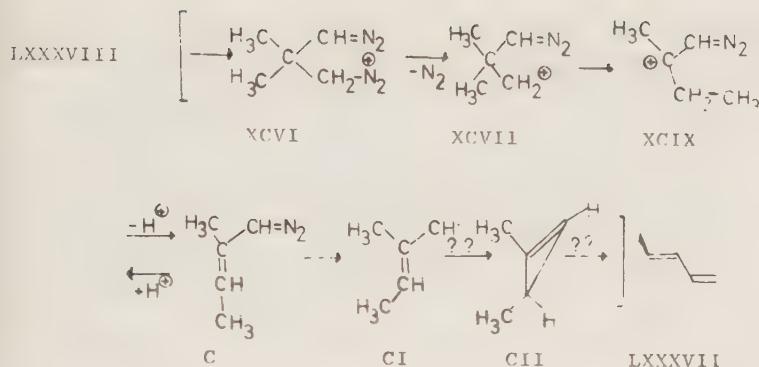
Auch auf Grund energetischer Betrachtungen (51) kann sich ein Triplett-Cyclopropyliden nur zu Allen stabilisieren, wenn bei der Erzeugung des Cyclopropylidens überschüssige Energie vorhanden ist.

Der zweite Weg geht über einen Carboniumionen-Mechanismus. Die Tatsache, daß bei der Zersetzung des Bis-tosylhydrazons des Dimethylmalondialdehyds in Glykol/Natrium-Glykolatlösung hauptsächlich Dimethylallen entsteht, spricht für einen Carboniumionen-Mechanismus. Bei Arbeiten in aprotischem Lösungsmittel mit Natriummethylat besteht die Möglichkeit, daß geringe Mengen an Protonen vorhanden sind. Diese protonieren die Bis-diazoverbindung LXXXVIII. Anschließend Abspaltung eines Stickstoffmoleküls und Ringschluß ergeben das Cyclopropyl-diazoniumion XCVIII. Das Cyclopropyl-diazoniumion steht im Gleichgewicht mit der Cyclopropyl-diazoverbindung XCIII (53,54).



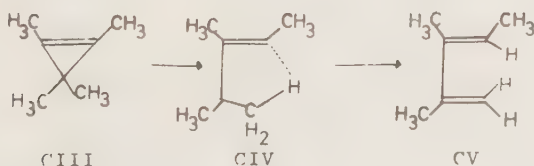
Abspaltung des zweiten Moleküls Stickstoff aus der Diazoverbindung XCIII ergibt wieder über die Cyclopropyliden-Zwischenstufe das Dimethylallen LXXXVI. Abspaltung eines Moleküls Stickstoff aus dem Diazoniumion XCVIII ergibt über das Cyclopropylkation XCV (54) und Eliminierung eines Protons das Dimethylallen LXXXVI.

Die Entstehung des 1,3-Pentadiens könnte nach einem Carboniumionen-Mechanismus verlaufen.

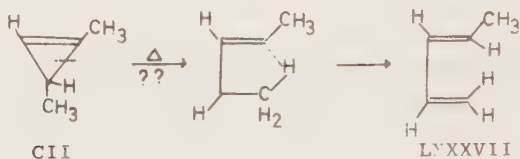


Die Bis-diazoverbindung LXXXVIII wird durch geringe Mengen Wasserstoffionen protoniert. Aus dem Diazoniumion XCVI entsteht durch Stickstoffeliminierung das Carboniumion XCVII. Das primäre Carboniumion geht durch Methylwanderung in ein stabileres tert. Carboniumion XCIX über, das wiederum im Gleichgewicht mit der Diazoverbindung C steht. Abspaltung von Stickstoff ergibt über das Carben CI 1.3-Dimethyl-cyclopropen CII. Das Cyclopropenderivat kann seinerseits durch thermische Isomerisierung in das sterisch günstige trans-1.3-Pentadien übergehen. Einen Beweis für die Isomerisierung von CII in LXXXVII gibt es in der Literatur noch nicht.

1.2.3.3-Tetramethylcyclopropen verwandelt sich bei 425° C mit 60 % Ausbeute in 1.2.3-Trimethylbutadien-1.3 CV (55,56).



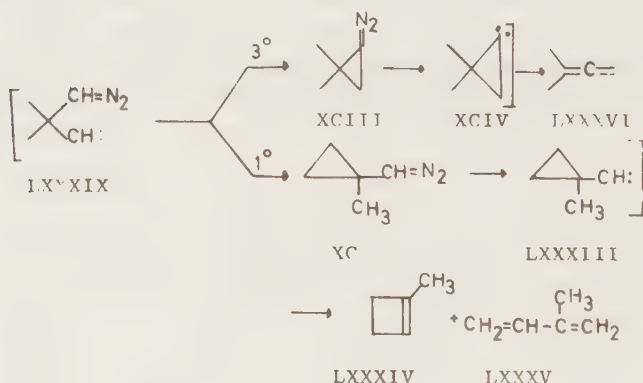
Formuliert man für das 1,3-Dimethyl-cyclopropen einen analogen Mechanismus, so erhält man als Endprodukt das trans-1,3-Pentadien LXXXVII.



3.3.1.2. Quantitative Auswertung

Die C-H-Einschiebung der Diazocarbenzwischenstufe LXXXIX in eine tert.-C-H-Bindung (3°) ergibt als stabiles Endprodukt Dimethylallene LXXXVI. Bei einer C-H-Einschiebung in eine der beiden Methylgruppen (prim.-C-H-Bindung (1°)) entsteht 1-Methyl-cyclobuten LXXXIV und Isopren LXXXV.

Tabelle 8 unterrichtet über die Mengenverhältnisse.



Tab. 8

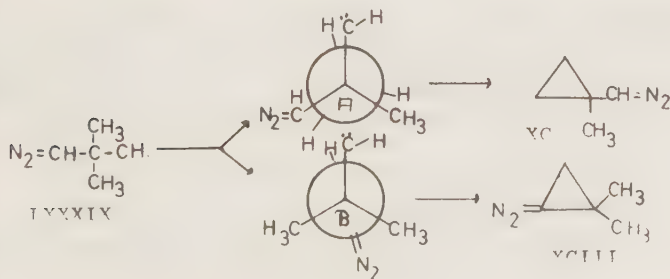
1°	3°	3°/1°(korr.)
LXXXIV + LXXXV	LXXXVII	
38,4 %	47,6 %	7,45
35,3 %	53,6 %	9,12
39,4 %	54,2 %	8,25
37,2 %	49,2 %	7,94
(a) 48,5 %	37,1 %	4,60

a) Überschuß an Base, sonst äquivalente Mengen an Base.

In der letzten Spalte der Tabelle 8 ist die Konkurrenzkonstante $3^\circ/1^\circ$ = Reaktivität einer tert.-C-H-Bindung (3°)/Reaktivität einer primären -C-H-Bindung (1°) berechnet (vergl. Kap.2.4. (10)).

Der Einfluß der Diazogruppe auf die Reaktivität der benachbarten C-H-Gruppe ist hier augenscheinlich. (Bevorzugte C-H-Einschiebung in die tert.-C-H-Bindung).

Dieser Einfluß wird zum Teil durch sterische Effekte ausgelöst. Betrachtet man die Konformation des Carbens LXXXIX im Übergangszustand, so erkennt man, daß die Konformation B wesentlich günstiger ist gegenüber der Konformation A. Hier tritt im Gegensatz zur Konformation A keine Wasserstoff-Methyl-Wechselwirkung auf (vergl. Kap. 3.1.1.). Da hier sterische Effekte die C-H-Einschiebung beeinflussen, ist die Bindungsselektivität nicht eindeutig festzulegen.



4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Im ersten Teil der Arbeit werden γ -substituierte Alkylcarbene ($(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH:}$ und $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH:}$) durch alkalisch-thermische Spaltung der entsprechenden Tosylhydrazone hergestellt. Die konkurrierende intramolekulare Einschleibsreaktion mit primären (1°) und sekundären (2°) C-H-Bindungen wird untersucht. Phenyl- und Dimethylamino-Gruppen erschweren die Einschleibsung in benachbarte C-H-Bindungen. Die Substituentenwirkung ist vorwiegend induktiv. Die Bedeutung des Resultats für den Übergangszustand der Einschleibsungsreaktion wird diskutiert (10).

Anders ist die Situation bei den Alkyloxy-carbonyl-carbenen. Die Belichtung von Diazoessigsäure-tert.-amylester wird durchgeführt und die Selektivität der intramolekularen Carben-C-H-Einschleibsungsreaktion untersucht. Sie nimmt hier in der Reihenfolge $1^\circ < 2^\circ$ -C-H-Bindung zu. Die erhöhte Selektivität kann durch Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Übergangszustand gedeutet werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das (2,2-Dimethoxy-1,1-dimethyl-äthyl)-carben ($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH:}$) durch alkalisch-thermische Spaltung des entsprechenden Tosylhydrazons hergestellt. Auf Grund des induktiven Effektes der beiden Methoxy-Gruppen und wahrscheinlich auch aus sterischen Gründen erfolgt nur eine Einschleibsungsreaktion in eine primäre (1°) C-H-Bindung.

Bei der alkalisch-thermischen Spaltung des (1-Methyl)-cyclopropyl-carboxaldehyd-tosylhydrazons XLVI wird nur 1-Methylcyclobuten, ein Ringerweiterungsprodukt, gefunden. Ein Bicyclo-(1.1.0)butan-derivat als Zwischenstufe ist auszuschließen.

Zum Schluß wird die alkalisch-thermische Spaltung des Bis-tosylhydrazons des Dimethylmalondialdehyds durchgeführt. Der Mechanismus der Entstehung der 4 Produkte (1-Methylcyclobuten LXXXIV, Isopren LXXXV, Dimethylallen LXXXVI und trans-1,3-

Pentadien LXXXVII) wird diskutiert. Die gleichzeitige Abspaltung beider Stickstoffmoleküle ist unwahrscheinlich. Es tritt eine bevorzugte Einschiebung in die C-H-Bindung der Diazomethylgruppe ein. Eine Konformationsbetrachtung des Carbens im Übergangszustand könnte eine Erklärung für die Zunahme der Selektivität der Einschiebung in $1^0/3^0$ C-H-Bindungen geben. Da sterische Effekte eine Rolle spielen, ist die Bindungsselektivität hier nicht eindeutig festzulegen.

5. Beschreibung der Versuche

Vorbemerkung

Für die gaschromatographischen Untersuchungen wurden verschiedene Geräte benutzt.

1. Fraktometer F6 (Bodenseewerk Perkin-Elmer u. Co.)
2. Gaschromatograph GC-2 (Beckmann Instruments, Inc.)
3. Aerograph Modell A90-P3 (Wilkens Instruments and Research, Inc.)
4. Präparativer Gaschromatograph.

Die Auswertung der Gaschromatogramme geschah durch Berechnung der Peakflächen aus Halbwertsbreite $\times$ Höhe. Die Retentionszeiten werden als Absolutwerte in Minuten angegeben.

Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden bei Flüssigkeiten als Filme, bei Feststoffen als Nujolanreibung bzw. in KBr-Presslingen gemessen.

Gerät: Infracord (Bodenseewerk Perkin-Elmer u. Co.)

Bandenintensität: schwach (w), mittel (m), stark (s), sehr stark (ss) und breit (b).

Kernresonanzspektren

Die Lösungsmittel für die NMR-Spektren sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben. Tetramethylsilan (TMS) diente als innerer Standard zur Eichung.

Gerät: Varian A60 (Varian Assoc.).

Schmelzpunkte

Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Heiztischmikroskop ausgeführt und sind nicht korrigiert.

Photolyse

Zur Photolyse wurde eine Quecksilberhochdrucklampe von ca. 70 W benutzt.

Gerät: Tauchlampe Q81 der Quarzlampengesellschaft Hanau.

5.1. (2-Dimethylamino-1.1-dimethyl-äthyl)-carben (X)

5.1.1. Tosylhydrazon des Dimethylaminopivalaldehyds (IX)

1,87 g (10 mMol) Tosylhydrazin (3) wurden in 15 ccm trockenem Pyridin gelöst und 1,29 g (10 mMol) Dimethylaminopivalaldehyd (22) hinzugegeben. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur wurde filtriert und die Lösung am Rotationsverdampfer (Badtemperatur 50°) eingeengt. Der zähflüssige Rückstand gab beim Anreiben unter Petroläther eine farblose, kristalline Substanz aus Methylcyclohexan Schmelzpunkt 75°, Ausbeute: 1,97 g (67 %).

$C_{14}H_{23}N_3O_2S$ (197,4) Ber. C 56,54 H 7,80 N 14,16
Gef. C 56,96 H 7,79 N 14,03

Die im IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Tosylhydrazone stets vorhandene N-H-Bande bei 3200 cm^{-1} ist im Spektrum von (IX) nur schwach zu sehen. Statt dessen tritt eine breite Absorption bei 2300-2800 cm^{-1} auf.

5.1.2. Alkalisch-thermische Spaltung von Dimethylaminopivalaldehydtosylhydrazon (57,58)

2,97 g (10 mMol) des Tosylhydrazons (IX) in 20 ccm Diglyme ließ man einer Suspension von 1,5 g (25 mMol) Natriummethylat in 20 ccm siedendem Diglyme zutropfen. Die Reaktionsprodukte destillierten über eine kurze Kolonne in eine gut gekühlte Vorlage. Nach Ende der Stickstoffentwicklung wurde durch Eintropfen einiger ccm n-Pentan nachgespült. Das Destillat bildet bei Raumtemperatur zwei Phasen. Die Pentan-Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert: 1,17 g Reaktionsprodukte, Sdp. 80-120°.

5.1.3. Gaschromatographie der Reaktionsprodukte

5.1.3.1. Präparativ: A90-P3 (Wilkens), 6m-Cyansilikon-Säule XF-1150, 65°, 190 ccm Helium/Min. Von drei Substanzen mit den Retentionszeiten 8,4 Min. (XII), 12,7 Min. (Methanol) und 16,5 Min. (XI) konnte letztere in hinreichender Menge isoliert werden.

$C_7H_{15}N$ (113,2)	Ber. C 74,28	H 13,34	N 12,38
	Gef. C 74,00	H 13,12	N 12,62

NMR-Spektrum (CCl_4) vergl. S.6

5.1.3.2. Analytisch: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 2m-Säule "K" (Polyäthylenglykol), 60°, 60 ccm Wasserstoff/Min. Retentionszeiten: (XII) 1,8 Min., (XI) 3,4 Min.; (XII) wurde mit Hilfe des nachstehenden Vergleichspräparates identifiziert.

5.1.4. 1-Dimethylamino-2.2-dimethyl-cyclopropan (XII)

Eine ätherische Lösung von Diazomethan (aus 16 g Nitrosomethylharnstoff, 150 ccm Äther und 40 ccm 30%iger Kalilauge) tropfte man langsam in eine siedende Mischung von 6,2 g 1-Dimethylamino-2-methyl-propen-(1) (XIIa) (23), 20 ccm Äther und 0,5 g Kupfer-(I)-chlorid. Der zufließende Äther wurde über eine kurze Kolonne laufend abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wurde filtriert, destilliert und die bei 80-100° übergehende Fraktion durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt: Aerograph (Wilkens), 6m-Säule Carbowax 20M, 65°, 220 ccm Helium Min.,

Retentionszeiten: (XIIa) 3,0 Min., (XII) 4,1 Min. (Ausbeute: ca. 10 %)

$C_7H_{15}N$ (113,2)	Ber. C 74,28	H 13,34	N 12,38
	Gef. C 74,16	H 13,15	N 12,58

NMR-Spektrum (CCl_4) S. 7

5.2. (1.1-Dimethyl-2-phenyl-äthyl)-carben (XIV)

5.2.1. Tosylhydrazon des 2.2-Dimethyl-3-phenyl-propanals-(1) (XIII)

38 g¹ (0,2 Mol) Tosylhydrazin (3) wurden in 150 ccm einer 1%igen Lösung von Salzsäure in Äthanol gelöst, 32 g (0,2 Mol) 2.2-Dimethyl-3-phenyl-propanal-(1) (24) zugegeben und 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen in Eis wurde das Tosylhydrazon (XIII) durch Zugabe von 150 ccm Wasser abgeschieden. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser und wenig eiskaltem Äther: Ausbeute 87 %, F_p 137°.

$C_{18}H_{22}N_2O_2S$ (330,4)	Ber. C 65,43	H 6,72	N 8,48
	Gef. C 65,42	H 6,68	N 8,67

5.2.2. Alkalisch-thermische Spaltung des Tosylhydrazons (XIII)

Ausführung wie in Kap. 5.1.2., jedoch ohne Abdestillieren der Reaktionsprodukte. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurde abgekühlt, mit 100 ccm Wasser verdünnt und zweimal mit je 30 ccm n-Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentan-Auszüge wurden noch zweimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen, um die letzten Spuren Diglyme zu entfernen, und über Natriumsulfat getrocknet, das Pentan über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch untersucht.

5.2.3. Darstellung des Lithiumsalzes von (XIIIa) (4)

Man ließ eine Lösung von 2,8 g n-Butyllithium in 28 ccm n-Hexan in eine Lösung von 12,5 g (XIII) in 100 ccm absolutem Tetrahydrofuran innerhalb von 5 Min. eintropfen. Nach 30 Min. wurde das Lösungsmittel abgezogen, der feste, gelbliche Rückstand in Diglyme gelöst und diese Lösung in siedendes Diglyme eingetropft. Aufarbeitung wie in Kap. 5.2.2.

5.2.4. Umsetzung des Tosylhydrazons (XIII) in Glykol/ Natrium-Glykolat-Lösung

Zur Umsetzung von (XIII) in Glykol wurden 6,6 g (20 mmol) des Tosylhydrazons (XIII) in 20 ccm Glykol gelöst und in eine auf 170-180° erhitzte Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm Glykol getropft.

Aufarbeitung wie in Kap. 5.2.2.

5.2.5. Gaschromatographie der Reaktionsprodukte

5.2.5.1. Präparativ: Aerograph A90-P3 (Wilkens), 6m-Silikonsäule SF 96, 160°, 200 ccm Helium/Min. Von vier Substanzen mit den Retentionszeiten 8,0 Min. (XV), 9,2 Min. (XVI), 10,3 Min. (XVII) und 11,4 Min. (XVIII) wurden abgetrennt:

1.1-Dimethyl-2-phenyl-cyclopropan (XV)

$C_{11}H_{14}$ (146,2) Ber. C 90,35 H 9,65
Gef. C 90,40 H 9,62

1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan (XVI)

$C_{11}H_{14}$ (146,2) Ber. C 90,35 H 9,65
Gef. C 90,34 H 9,47

NMR-Spektrum (CCl_4) vgl. S. 8,9

2-Methyl-1-phenyl-buten-(2) (XVII) und 2-Methyl-4-phenyl-buten-(2) (XVIII) wurden mit Hilfe authentischer Proben identifiziert (26).

5.2.5.2. Analytisch: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 4m-Säule "O" (Silikonfett DC), 160°, 44 ccm Wasserstoff/Min.

Retentionszeiten: (XV) 10,1 Min., (XVI) 11,1 Min., (XVII) 12,4 Min., (XVIII) 13,4 Min.

5.2.6. Vergleichspräparate

5.2.6.1. Darstellung von 1.1-Dimethyl-2-phenyl-cyclopropan (XV) und 1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan (XVI)

Durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit 3-Chlor-2-methylpropen-(1) nach l.c. (59) erhielt man in 66%iger Ausbeute ein Gemisch von 82 % 2-Methyl-1-phenyl-propen-(2) (XX) und 18 % 2-Methyl-1-phenyl-propen-(1) (XIX) (gaschromatographische Analyse: Fraktometer F6, 2m-Säule "A"=Didecylphthalat, 175⁰, 44 ccm Wasserstoff/Min.

Retentionszeiten: (XX) 5,3 Min., (XIX) 7,3 Min.).

Umsetzung dieses Gemisches mit Diazomethan in Äther unter Kupfer(I)-chlorid-Katalyse (Ausführung vgl. Kap. 5.1.4.) ergab nur ein neues Produkt (Retentionszeit: 8,4 Min.), das sich als identisch mit 1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan (XVI) erwies.

Wasserabspaltung aus Isopropylphenylcarbinol (60) liefert ein Gemisch von 90 % (XIX) und 10 % (XX). Umsetzung mit Diazomethan in Äther unter Kupfer(I)-chlorid-Katalyse führte zu den beiden Cyclopropanderivaten (XV) und (XVI) in vergleichbaren Mengen. Wie erwartet, reagierte (XX) bei der Methylenierung erheblich rascher als (XIX).

5.3. Tert.-Amyloxy-carbonyl-carben (XXXII)

5.3.1. Darstellung von Diazoessigsäure-tert.-amylester (XXX)

5.3.1.1. Darstellung von Chloracetylchlorid (61)

Zu 94,5 g (1 Mol) Monochloressigsäure ließ man in der Wärme (100⁰ Badtemperatur) und unter Rühren 54,9 g = 35 ml (0,4 Mol) Phosphortrichlorid langsam zutropfen. Es entstand Salzsäuregas und phosphorige Säure als weiße, sirupartige Masse. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch ein halbe Stunde weiter erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert destilliert. Kp 105⁰C Ausbeute: 45 g (0,48 Mol) = 48 % d.Th. Kp 105⁰C (Lit.)

5.3.1.2. Darstellung von Chloressigsäure-tert.-
amylester (XXV) (62)

64,8 g (0,72 Mol) tert. Amylalkohol, 67 g (0,85 Mol) Pyridin und 200 ml wasserfreier Äther wurden in einem 1 l Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter und einem mech. Rührer versehen war, unter Rühren zum Sieden gebracht. Dann gab man 83 g (0,89 Mol) Chloracetylchlorid in 100 ml abs. Äther allmählich zu. Nach dem Abscheiden des Pyridinhydrochlorids kochte man noch 3 h am Rückfluß weiter. Man ließ die Reaktionsmischung über Nacht stehen, gab 150 ml Wasser hinzu und trennte die Ätherphase ab. Das Reaktionsgemisch wurde mit 2n Salzsäure bis zur vollkommenen Entfernung der Base gewaschen, mit gesättigter Bicarbonatlösung entsäuert, getrocknet und fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 40,7 g (0,25 Mol) = 33,6 % d.Th.

Kp₍₁₂₎ 72°C

IR-Spektrum (Film): 1740 cm⁻¹ sehr starke Bande, entspricht der Carbonyl-Frequenz

5.3.1.3. Darstellung von Carb-tert.-amyloxymethylen-
triphenylphosphinchlorid (XXVI) (63)

60 g (0,36 Mol) Chloressigsäure-tert.-amylester in 60 ml trockenem Benzol wurden in eine Lösung von 94 g (0,26 Mol) Triphenylphosphin in 200 ml abs. Benzol während 1 h eingetropft. Dann erwärmte man die Reaktionsmischung auf 70-80°C und rührte die Lösung noch 12 h mit einem Magnetrührer. Carb-tert.-amyloxymethylentriphenylphosphinchlorid fiel aus. Die Kristalle wurden abgenutscht und mit einem Gemisch aus Petroläther und Benzol gewaschen. Das Produkt wurde im Vacuum getrocknet (Fp 173-200°C).

Ausbeute: 85,7 g (0,20 Mol) = 55,0 % d.Th.

Analyse: $C_{25}H_{28}O_2PCl$ (426,5) Fp 172-200°C

IR-Spektrum (Nujol)		Ber.	Gef.
1725 cm^{-1}	ss	C 70,34	C 69,35
1430 "	ss	H 6,57	H 6,34
1150 "	ss		

5.3.1.4. Darstellung von Carb-tert.-amyloxymethylentriphenylphosphoran (XXVII) (63)

50 g (0,12 Mol) Carb-tert.-amyloxymethylentriphenylphosphinchlorid wurden in der Wärme in 300 ccm abs. tert. Butanol gelöst, dann ließ man so lange einen 0,5n Kalium-tert.-butylatlösung hinzutropfen, bis Phenolphthalein rot gefärbt war. Man rührte die Reaktionsmischung noch 1 h weiter und zentrifugierte den Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor (50° Badtemperatur) abgezogen. Der Rückstand wurde in der Kälte mit Petroläther behandelt. Hellgelbe Kristalle fielen aus. Sie wurden abgenutscht und mit Petroläther gewaschen. Nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator betrug die Ausbeute: 32,7 g (0,09 Mol) = 72 % d.Th.

MG. $C_{25}H_{27}O_2P$ Fp 132-135°C

IR-Spektrum (Nujol)				
1625 cm^{-1}	ss	1150 cm^{-1}	s	713 cm^{-1} m
1430 "	ss	1100 "	s	692 " m
1265 "	s	758 "	m	

5.3.1.5. Darstellung von Tosylazid (64)

p-Toluolsulfonsäureazid wurde nach einer Methode von Curtius und Kraemer hergestellt. Man löste unter Rühren in einem 2 l Dreihalskolben 170 g (0,9 Mol) Tosylchlorid in 1000 ccm 96%igem Athanol. Dann gab man bei Zimmertemperatur 70 g (1,07 Mol) Natriumazid, gelöst in 200 ccm Wasser, hinzu.

Natriumchlorid fiel aus. Man ließ die Reaktionsmischung 1 h stehen und goß sie dann in 4 l Wasser. Das Tosylazid fiel ölig aus. Das Öl wurde in einem Scheidetrichter vom Wasser getrennt und noch dreimal mit 250 ccm Wasser ausgewaschen. Das Tosylazid trocknete man über Natriumsulfat.

Wenn der Test auf Chlorid negativ ausfällt, so kann das Öl ohne weitere Reinigung verarbeitet werden.

Ausbeute: 101 g (0,51 Mol) = 58 % d.Th.

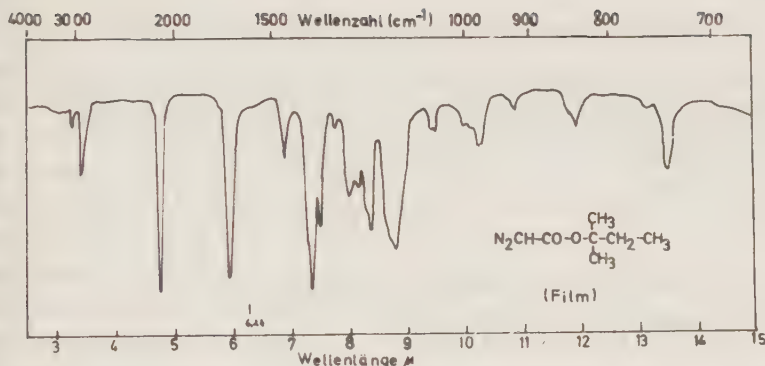
IR-Spektrum (Film): Sehr starke Bande bei 2100 cm^{-1} .

5.3.1.6. Darstellung von Diazoessigsäure-tert.-amylester (XXX) (65)

Zu 10,0 g (0,05 Mol) Tosylazid in 50 ml Methylenchlorid fügte man in der Kälte (0°C) langsam 19,5 g (0,05 Mol) Carb-tert.-amyloxymethylentriphenylphosphoran in 50 ccm desselben Lösungsmittels hinzu. 3 h rührte man in der Kälte weiter und zog dann das Lösungsmittel vorsichtig im Vacuum am Rotavapor ab (Wasserbadtemperatur bis 20°C). Dann gab man dem Reaktionsgemisch 100 ccm trockenen Äther zu und digerierte den rotgelben Rückstand. Eine hellgelbe kristalline Substanz fiel aus. Der Äther färbte sich orange. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand noch zweimal mit je 50 ccm Äther digeriert. Schließlich nutschte man die Kristalle ab und wusch nochmals mit 50 ccm Äther. Die Ätherlösungen wurden gesammelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel destillierte man im Vacuum ab. Der Rückstand, der Diazoessigsäure-tert.-amylester, wurde mit der Ölpumpe destilliert.

(Kp_(0,3) 35°C).

Ausbeute: 4,3 g (0,03 Mol) = 55 % d.Th.



5.3.2. Photolyse des Diazoessigsäure-tert.-amylesters (XXX)

In einer Photolyseapparatur (66) wurde eine Lösung von 2,6 g (0,017 Mol) Diazoessigsäure-tert.-amylester in 10 ccm abs. Cyclohexan unter Rühren 12 h lang belichtet. Das Lösungsmittel entfernte man im Vacuum nach beendeter Reaktion mit einem Rotationsverdampfer. Das Produkt, ein gelbbraunes Öl, untersuchte man gaschromatographisch.

5.3.3. Gaschromatographie der Reaktionsprodukte

Analytisch: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 4m-Säule "K" (Polyäthylenglykol), 155°, 92 ccm Wasserstoff/Min.

Retentionszeiten: (XXXIII) 18,7 Min., (XXXIV) 23,7 Min., (XXXV) 26,4 Min.

Gaschromatograph GC-2 (Beckmann Instruments, Inc.)

4m-Säule "HVIII" (15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur), 130°, 77 ccm Wasserstoff/Min., Retentionszeiten:

(XXXIII) 17,25 Min., (XXXIV) 21 Min., (XXXV) 23,2 Min.

5.3.4. Vergleichspräparate

5.3.4.1. Darstellung von Cyclohexylessigsäurechlorid

Diese Verbindung wurde laut Literatur (67) aus Cyclohexylessigsäure (24,8 g = 0,175 Mol) und Thionylchlorid (30 g = 0,25 Mol) hergestellt. Ausbeute: 16,3 g = 48 %
Kp₍₂₁₎ 95-96°.

5.3.4.2. Darstellung von Cyclohexylessigsäure-tert.-amylester (XXXIII) (68)

In einem 100 ccm Rundkolben wurden unter guter Kühlung 16 g (0,1 Mol) Cyclohexylessigsäurechlorid, 10 g Pyridin und 9,8 g (0,1 Mol) tert.-Amylalkohol miteinander vermischt. Die Veresterung vollzog sich in exothermer Reaktion, wobei Pyridinhydrochlorid ausfiel. Man versetzte mit Wasser, schüttelte den sich abscheidenden Ester nach dem Abtrennen mit Wasser und, zur Entfernung des Pyridins, mit etwas verdünnter Salzsäure aus. Der Ester wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 10,5 g = 50 % d.Th.

IR-Spektrum (Film): Sehr starke Bande bei 1725 cm⁻¹

Kp₍₁₅₎ 120-123°

C₁₃H₂₄O₂ (212) Ber. C 73,53 H 11,39

Gef. C 73,21 H 11,29

5.3.4.3. Darstellung von 3.4.4-Trimethylbutyrolacton (XXXIV) (69)

Zu 91 g aktivierten Zinkgranalien (Waschen mit 2n Salzsäure, Wasser, Aceton und Äther) wurden 37,4 g = 46 ccm (0,43 Mol) Methyl-isopropylketon in 150 ccm Benzol gegeben. In diese Mischung fügte man einige Jodkristalle und einige ccm Bromessigsäuremethylester hinzu. Die heftig gerührte Mischung

wurde bis zum Anspringen der Reaktion (Trübung durch Ausfallen festen Zinkbromids) erhitzt. Danach wurde der restliche Ester (100 g = 66 ccm = 0,6 Mol) innerhalb von 30 Min. so zugefügt, daß die Mischung stets leicht siedete. Nach weiterem Erhitzen auf dem Wasserbad (90 Min.) kühlte man die Mischung auf Zimmertemperatur ab und schüttete sie in eine 10%ige wässrige Essigsäure-Lösung. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mehrere Male gut mit Äther geschüttelt. Die vereinigten organischen Fraktionen wusch man mit 2n Ammoniaklösung, 2n Salzsäure und dann mit Wasser. Daraufhin trocknete man die gelbbraune organische Phase mit Calciumchlorid und zog das Lösungsmittel im Vacuum ab. Als Rückstand erhielt man ein rotes Öl (68,8 g). Diesen Hydroxy-Ester erhitzte man ohne weitere Reinigung 12 h lang auf dem Wasserbad mit 350 ccm 70%iger Schwefelsäure und kühlte ab. Die Reaktionsmischung wurde in Wasser gegossen, erneut abgekühlt und 24 h lang mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde zuerst mit Bicarbonat-Lösung, dann mit Wasser geschüttelt und schließlich getrocknet. Nach Abziehen des Äthers destillierte man das Lacton.

Ausbeute: 9 g (0,07 Mol) = 17 % d.Th.

Kp(744) 216-217°C (Lit.) Kp(12) 96-100°C (gef.)

Fp 8-9°C (Lit.) Fp 8°C (gef.)

IR-Spektrum (Film): Stärkste Bande bei 1760 cm⁻¹
(1760 cm⁻¹ Lit.)

5.3.4.4. Darstellung von γ -Methyl- γ -äthylbutyrolacton (XXXV) (70)

Die Grignardverbindung wurde aus Äthyljodid (156 g = 1 Mol), Magnesiumspänen (24,9 g = 1 Mol) und trockenem Äther (400 ccm) hergestellt. Diese Lösung wurde unter heftigem Rühren in einem Zeitraum von 45 Min. in eine Lösung von 130,2 g = 0,93 Mol Äthyllävulinat, 500 ccm Äther und 500 ccm Benzol gegeben. Während des Zutropfens hielt man die Temperatur auf 0°C. Dann

wurde die Ätherfraktion abdestilliert und die zurückbleibende Benzollösung noch drei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Benzollösung abgetrennt und die wässrige Phase mit Äther extrahiert. Dann behandelte man die vereinigten Extrakte bei 0° mit einer Lösung von Natriumhydroxyd (40 g und 200 ccm Wasser). Aus dieser alkalischen Lösung konnte man mit 50%iger Schwefelsäure das Lacton erzeugen. Die Lösung wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Äther extrahiert. Anschließende Destillation ergab 62 g (0,48 Mol) = 53 % d.Th. des zu erwartenden Lactons.

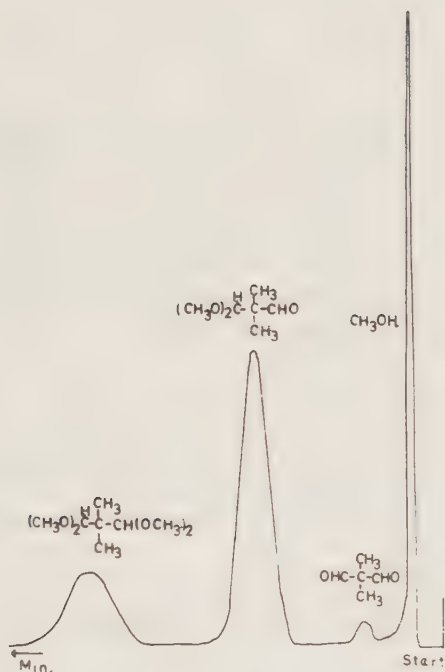
$Kp_{(5)}$ $76-78^{\circ}\text{C}$ (Lit.) $Kp_{(12)}$ $97,5-99,5^{\circ}\text{C}$ (gef.)

IR-Spektrum (Film): Sehr starke Bande bei 1760 cm^{-1} .

5.4. (2.2-Dimethoxy-1.1-dimethyl-äthyl)-carben (XL)

5.4.1. Darstellung von 3.3-Dimethoxy-2.2-dimethylpropanal(1) (XXXVII) (34)

10 g Dimethylmalondialdehydbis(dimethylacetal) (XXXVI) (72) wurden mit 0,54 ccm 6%iger Phosphorsäure versetzt. Man erhitzte das Reaktionsgemisch 30 Min. auf einem kochendem Wasserbad, wobei gleichzeitig der Methylalkohol abdestillierte. Die Lösung ließ man abkühlen und gab 1 g Calciumcarbonatpuder hinzu. Das Gemisch wurde 30 Min. gerührt, filtriert und fraktioniert destilliert ($0^{\circ}/11\text{ mm}$). Das Destillat wurde gaschromatographisch untersucht (siehe Gaschromatogramm). In weiteren Ansätzen wurde die Säuremenge variiert, um die größtmögliche Ausbeute an Monoaldehyd zu erreichen (siehe Tabelle 9).



Gaschromatogramm: (Beckmann GC-2), 4m-Säule "HVIII" (Di-n-nonylphthalat), 130° , 150 ccm Wasserstoff/Min.

Retentionszeiten der Reaktionsprodukte:

- 1,35 Min. Methanol,
- 3,75 " Dimethylmalondialdehyd (XXXVIII)
- 5,25 " 3.3-Dimethoxy-2.2-dimethylpropanal(1) (XXXVII)
- 17,0 " Dimethylmalondialdehydbis(dimethylacetal) (XXXVI)

Der Monoaldehyd (XXXVII) wurde auf einem präparativen Gaschromatographen abgetrennt. Bedingung: 2m-Säule "K" (Polyäthylenglykol), 130° , 0,5 atm. Helium.

Retentionszeiten der Reaktionsprodukte:

Monoaldehyd (XXXVII)	8,8 Min.
Bis-diacetal (XXXVI)	13,2 Min.

Tab. 9

Bis-diacetal (XXXVI)	Säure (ccm)	Methanol	Dialdehyd (XXXVIII)	Monoaldehyd (XXXVII)	Bis-diacetal (XXXVI)
10 g	1,5	17,9 %	3,6 %	59,0 %	16,5 %
20 g	1,5	17,0 %	2,0 %	56,0 %	26,0 %
20 g	2,0	16,1 %	5,2 %	67,5 %	11,2 %
20 g	2,0	18,1 %	4,9 %	66,5 %	10,6 %
20 g	2,0	22,6 %	3,9 %	55,0 %	20,0 %

Aus sämtlichen Ansätzen (140 g Bis-dimethylacetal) erhielt man nach der gaschromatographischen Abtrennung 45 g Monoaldehyd (0,31 Mol) = 43 % d.Th., Kp 160°.

$C_7H_{14}O_3$ (146) Ber. C 57,50 H 9,66
Gef. C 57,57 H 9,51.

IR-Spektrum (Film): Sehr starke Bande bei 1740 cm^{-1} (Carbonyl-Frequenz).

NMR-Spektrum (CCl_4): S.13

5.4.2. Darstellung des Tosylhydrazons(XXXIX) von
3.3-Dimethoxy-2.2-dimethyl-propanal(1) (XXXVII)

25,0 g 3.3-Dimethoxy-2.2-dimethyl-propanal(1) (XXXVII) (0,17 Mol) und 31,1 g (0,17 Mol) Tosylhydrazid wurden in 100 ccm Pyridin bis zum Sieden des Lösungsmittels erwärmt. Dann wurde das Pyridin am Rotavapor (Badtemperatur bis 50°) abgezogen. Das rohe Tosylhydrazon kristallisierte man aus Methylcyclohexan um.

Ausbeute: 36,7 g (0,12 Mol) = 69 % d.Th. F_p 72°

$C_{14}H_{22}N_2O_4S$ (314) Ber. C 53,49 H 7,05 N 8,91
Gef. C 53,82 H 7,08 N 8,85

IR-Spektrum (Kaliumbromidpreßling): Sehr scharfe Bande bei 3180 cm^{-1} = NH-Frequenz.

5.4.3. Alkalisch-thermische Spaltung des Tosylhydrazons von 3.3-Dimethoxy-2.2-dimethyl-propanal(1)

15,7 g (0,05 Mol) des Tosylhydrazons (XXXIX) wurden in 100 ccm trockenem Diglyme gelöst und unter gutem Rühren in eine Suspension von 0,2 Mol Natriummethylat pro 50 ccm Diglyme bei 150-170° eingetropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Kap.

5.1.2.

Ausbeute: 2,938 g Gemisch = 1,582 g Acetal = 27 % d.Th.

K_p 130° n_D^{20} 1,4132

(Die Ausbeute wurde durch Berechnung der Peak-Flächen in den entsprechenden Gaschromatogrammen ermittelt.)

5.4.4. Gaschromatographie der Reaktionsprodukte

5.4.4.1. Analytisch: Gaschromatograph GC-2 (Beckmann Instruments, Inc.) 4m-Säule "HVIII" (15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur), 70°, 150 ccm Wasserstoff/Min.

Retentionszeiten: 2,7 Min. = Lösungsmittel n-Pentan,
11,4 Min. = (XII)

5.4.4.2. Präparativ: Präparativer Gaschromatograph: 2m-Säule "O" (Silikonfett neutral), 100°, 0,45 atm. Helium.

Die Substanz (XII), Retentionszeit 17,4 Min., konnte in hinreichender Menge abgetrennt werden.

$C_7H_{14}O_2$ (130,18) Ber. C 64,58 N 10,84
Gef. C 65,05 H 10,88

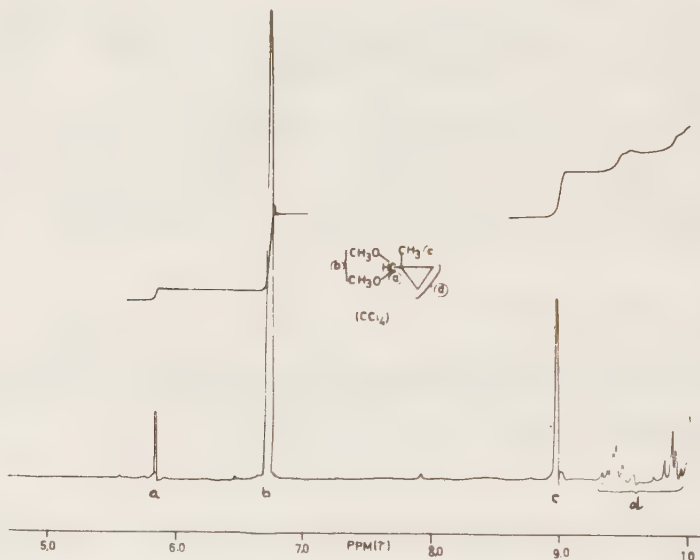
Analyse des 2.4-Dinitro-phenylhydrazons: $C_{11}H_{12}N_4O_4$ (264,24)

Umkristallisiert aus Äthanol (96 %), Fp 225°

Ber. C 50,0 H 4,58 N 21,20

Gef. C 49,65 H 4,39 N 21,01

NMR-Spektrum von (XL) (CCl_4) S.20



IR-Spektrum (Film):	2950 cm^{-1}	b	1050 cm^{-1}	sb
	1440 "	m	1010 "	m
	1350 "	m	970 "	m
	1180 "	m	932 "	m
	1100 "	sb		

5.5. (1-Methyl)-cyclopropyl-carben (XLVII)

5.5.1. Darstellung von (1-Methyl)-cyclopropan-carboxaldehyd-tosylhydrazon(XLVI)

0,3939 g (1-Methyl)-cyclopropan-carboxaldehyd-dimethylacetal (XLI) (0,003 Mol) wurden mit 1 ccm 2n Salzsäure versetzt und 15 Min. auf einem Wasserbad erhitzt. Dann gab man in der Wärme 0,2545 (0,003 Mol) Tosylhydrazid hinzu, das in möglichst wenig Äthanol (1 % an Salzsäure) gelöst war. Man ließ das Reaktionsgemisch langsam abkühlen und verdünnte mit Wasser. Dabei fiel ein gelbes Öl aus, das sich jeder Kristallisation widersetzte.

Ausbeute: 0,5635 g (0,002 Mol) = 73 % d.Th.

IR-Spektrum (Film): Scharfe Bande bei 3180 cm^{-1} (-NH-Frequenz).

5.5.2. Alkalisch-thermische Spaltung von (1-Methyl)-cyclopropan-carboxaldehyd-tosylhydrazon (XLVI)

Die Zersetzung wurde wie üblich durchgeführt (vgl. Kap.5.1.2.). Die Zersetzungsapparatur spülte man in diesem Falle nicht mit n-Pentan, sondern mit Methanol.

Ansatz: Wenig Tosylhydrazon (XLVI) (0,5 g = 0,002 Mol).

5.5.3. Gaschromatographie der Reaktionsprodukte

5.5.3.1. Analytisch: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 4m-Säule "TGL" (Tetraglyme), Zimmertemperatur, 88 ccm Wasserstoff/Min. Retentionszeiten der Produkte:

7,8 Min. 1-Methyl-cyclobuten (XLVIII)

45 Min. Methanol.

5.5.3.2. Präparativ: Aerograph A90-P3 (Wilkens), 6m-Säule, Carbowax 20 M, Zimmertemperatur, 160 ccm Wasserstoff/Min. Retentionszeiten der Produkte: 1-Methyl-cyclobuten 4,2 Min.

IR-Spektrum (Gas): 854 cm^{-1} s, 728 cm^{-1} w, 1450 cm^{-1} w,
 1980 cm^{-1} m.

5.5.4. Vergleichspräparate

5.5.4.1. Darstellung von Methyl-cyclopropyl-ketontosylhydrazon (XLIX)

Das Tosylhydrazon wurde nach der Methode von C.Friedmann und H.Schechter durch Umsatz von Cyclopropyl-methyl-keton mit Tosylhydrazid dargestellt (9).

5.5.4.2. Darstellung von 1-Methyl-cyclobuten (XLVIII) (Zersetzung des Methyl-cyclopropyl-ketontosylhydrazons (XLIX))

Hier wurde wieder das in Kap. 5.5.2. beschriebene Verfahren angewandt. Die Zersetzungsapparatur spülte man nicht. Das Hauptprodukt, 1-Methylcyclobuten, wurde auf einem präparativen Gaschromatographen abgetrennt.

(Bedingung: Aerograph A90-P3 (Wilkens), 6m-Säule (Carbowax 20 M), Zimmertemperatur, 160 ccm Wasserstoff/Min.). Retentionszeiten der Produkte: 1-Methyl-cyclobuten 5 Min.)

IR-Spektrum: Banden bei 2980 cm^{-1} m, 1450 cm^{-1} ms,
 854 cm^{-1} ss, 728 cm^{-1} m.

NMR-Spektrum (CCl_4) S.23

Gaschromatographie:

Analytisch: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer) 4m-Säule "TGL" (Tetraglyme), Zimmertemperatur, 88 ccm Wasserstoff/Min.

Retentionszeiten der Produkte: 1-Methyl-cyclobuten 7,8 Min.

5.6. (2-Methyl-2-carbena-äthyl)-carben

5.6.1. Darstellung von Dimethylmalondialdehyd (LXXXI)

74,6 g polymerer Aldehyd (72) wurden im Ölvacuum erhitzt und destilliert. Das Destillat wurde in Dioxan aufgefangen, um eine Rückpolymerisation zu vermeiden. Als Nebenprodukt entstand Isobutyraldehyd. Da der Dimethylmalondialdehyd sehr polymerisationsfreudig ist, wurde auf eine Trennung vom Isobutyraldehyd hier verzichtet. Die Ausbeute, ein Gemisch aus Dimethylmalondialdehyd und Isobutyraldehyd, betrug 65,6 g. Die Ausbeute an Dimethylmalondialdehyd (50 g (0,5 Mol) = 70 % d.Th.) wurde aus einem Gaschromatogramm berechnet. (Bedingungen wie 5.4.1.)

5.6.2. Darstellung von Dimethylmalondialdehydbistosylhydrazon (LXXXII)

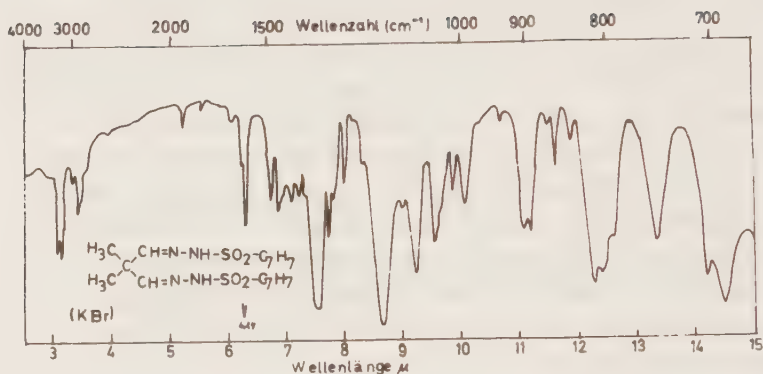
In einem 1 l Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler, einem mech. Rührer und einem Tropftrichter versehen war, löste man in der Wärme 186 g (1 Mol) Tosylhydrazid in 500 ccm Wasser auf. Dann ließ man in der Kälte 33 g (0,33 Mol) monomeren Dimethylmalondialdehyd, gelöst in 50 ccm Dioxan, hinzutropfen. Das Toson fiel aus. Es wurde zweimal mit je 500 ccm Wasser gewaschen und dann in möglichst wenig Essigester gelöst. Man kühlte ab und setzte so lange Petroläther (60-70) hinzu, bis sichtbar alles Toson ausgefallen war. Um die Kristallisation zu vervollständigen, stellte man das Reaktionsgemisch über Nacht in den Eisschrank. Die Kristalle wurden abgenutscht, mit Petroläther (60-70) gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Ausbeute: 62,7 g (0,15 Mol) = 47 % d.Th. Fp 170°

Analyse: $C_{19}H_{24}N_4O_4S_2$ (436,41) Fp 170°

Ber. C 52,29 H 5,54 N 12,84

Gef. C 52,67 H 5,61 N 12,97



5.6.3. Darstellung von Δ^2 -1-Tosyl-4.4-dimethyl-5-methoxy-pyrazolin (LXXXIII) und Δ^2 -1-Tosyl-4.4-dimethyl-5-äthoxy-pyrazolin (LXXXIIIa)

Bei der Umsetzung von Dimethylmalonaldehyd (LXXXI) und Tosylhydrazid in Methanol bzw. Äthanol entstanden die beiden Produkte (LXXXIII) und (LXXXIIIa).

Analyse (LXXXIII): $C_{13}H_{18}N_2O_3S$ (282,29) Fp 108°

Ber. C 55,31 H 6,43 N 9,92

Gef. C 55,25 H 6,45 N 10,06

Analyse (LXXXIIIa): $C_{14}H_{20}N_2O_3S$ (296,32) Fp 77°

Ber. C 56,74 H 6,80 N 9,45

Gef. C 56,64 H 6,88 N 9,61

NMR-Spektrum (CD_3COCD_3) von (LXXXIII) S. 21

5.6.4. Alkalisch-thermische Spaltung von Dimethylmalondialdehydditosylhydrazon (LXXXII)

Die Zersetzungen wurden wie üblich durchgeführt (siehe Kapitel 5.1.2.). Die Zersetzungsapparatur spülte man nicht mit Pentan, sondern mit Methanol. Die Produkte wurden gaschromatographisch untersucht. (Ansätze vgl. Tabelle 7).

5.6.5. Zersetzung von Dimethylmalondialdehydbistosylhydrazon (LXXXII) in Glykol-Natrium-glykolat-Lösung

Eine Lösung von 4,36 g (0,01 Mol) Toson (LXXXII) in 30 ml Glykol ließ man in eine Mischung von Glykol und Natriumglykolat (0,69 g Natrium in 50 ml Glykol) bei 170-180°C in die übliche Zersetzungsapparatur eintropfen. Die Zersetzungsprodukte wurden überdestilliert und gaschromatographisch untersucht.

5.6.6. Gaschromatographie der Reaktionsprodukte

5.6.6.1. Analytisch: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 6m-Säule "O" (Silikonfett), 35°, 76 ccm Wasserstoff/Min.

Retentionszeiten der Reaktionsprodukte: Isopren (LXXXV) 14,1, 1-Methyl-cyclobuten (LXXXIV) 17,0 Min., Dimethylallen (LXXXVI) 17,8 Min., Methanol 7,3 Min.

4m-Säule "TGL I" (Tetraglyme), Zimmertemperatur, 68,0 ccm Wasserstoff pro Min.

Retentionszeiten der Reaktionsprodukte:

1-Methyl-cyclobuten (LXXXIV)	8,0 Min.
Isopren (LXXXV)	9,7 "
Dimethylallen (LXXXVI)	10,9 "
trans-1.3-Pentadien (LXXXVII)	12,3 "
Methanol	46 "

Zum Vergleich: Spiropentan 8,3 Min., Methylencyclobutan 10,3 Min.

5.6.6.2. Präparativ: Aerograph A90-P3 (Wilkins) 4m-Säule "TGL III" (Tetraglyme) Zimmertemperatur, 172 ccm Wasserstoff/Min.

Retentionszeiten der Reaktionsprodukte: (LXXXIV) 6,8 Min., (LXXXV) 8,5 Min., (LXXXVI) 9,4 Min., (LXXXVII) 10,7 Min.

Von den vier Substanzen konnte Dimethylallen (LXXXVI) in hinreichenden Mengen für eine IR-spektroskopische Untersuchung in der Gasphase isoliert werden.

IR-Spektrum (Gas): Schwache Banden bei 1950 cm^{-1} (Allen-Frequenz), 840 cm^{-1} und 852 cm^{-1} .

5.6.7. Vergleichspräparate

5.6.7.1. Darstellung von Pentaerythrittetrabromid (74)

100 g (0,70 Mol) trockenes Pentaerythrit (73) wurden in einen 500 ml Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter und einem mechanischen Rührer versehen war, gegeben. Der Kolben wurde auf einem Wasserbad erhitzt, und 400 g (140 ml = 1,45 Mol) Phosphortribromid wurden vorsichtig hinzugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Wasserbad durch ein Ölbad ersetzt und die Temperatur langsam auf $170\text{--}180^{\circ}\text{C}$ erhöht. (Bei zu raschem Erhitzen traten Phosphine auf.) Dann ließ man die Reaktion noch 20 h weiterlaufen. Danach schüttete man die orangerote Mischung in ein Becherglas, das 1 l Wasser enthielt. Die Suspension wurde tüchtig aufgekocht. Das rote Material wurde abgesaugt, mehrmals mit heißem Wasser, zweimal mit je 200 ml kaltem Äthanol (96 %) gewaschen und danach getrocknet. Die Substanz extrahierte man in einem Soxhletextraktor mit 96%igem Äthanol. Das Pentaerythrittetrabromid, das sich nach dem Abkühlen des Lösungsmittels abschied, wurde abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 70 g (0,22 Mol) = 30 % d.Th. Fp 163°C
Fp $158\text{--}160^{\circ}\text{C}$ (Lit.)

5.6.7.2. Darstellung von Spiro(2.2)Pentan (XCII) (75)

In einen 500 ml Dreihalskolben, der mit einem mechanischen Rührer, einer Vorrichtung zur Zugabe von festen Substanzen, einem Kühler mit aufgesetzter Destillationsapparatur und zwei in Serie geschalteten Kühltürmen (Methanol/Trockeneis) versehen war, gab man 82,5 g (0,253 Mol) Di-Natrium-dihydrogen-äthylendiamintetraacetat (ÄDTA-Di-Na-Salz), 29,7 g (0,74 Mol) Natriumhydroxyd in 51 ml Wasser, 147 ml 96%igen Äthanol und 2,1 g (0,014 Mol) Natriumjodid. Die Mischung wurde bis zum Rückfluß erhitzt. Dann gab man 21,5 g (0,33 g-Atom) Zinkstaub hinzu. Ein geringer Strom von Stickstoff wurde durch die Apparatur geleitet. Man schüttete mit Hilfe der Vorrichtung zur Zugabe von Festsubstanzen 32,1 g (0,1 Mol) Pentaerythritetetrabromid in kleinen Portionen in die siedende Lösung und erhitzte sie noch 1 h. Das Kondensat wurde zweimal mit je 15 ccm kalter, gesättigter Natriumchloridlösung geschüttelt und getrocknet.

Ausbeute: 4,1 g Rohprodukt

Das Rohprodukt wurde gaschromatographisch untersucht.

Bedingung: Fraktometer F6, 4m-Säule "TGL I" (Tetraglyme)

Zimmertemperatur, 65 ccm Wasserstoff/Min.

Subst.	Anteil	Ret.(Min.)	Anteil (Lit.)
	46,0 %	9,1	94,0 %
	4,9 %	11,3	4,2 %
	4,5 %	4,2	0,6 %
	17,0 %	5,7	-
?	4,9 %	7,3	-
?	11,6 %	10,3	-
?	4,0 %	3,3	-
?	3,4 %	3,8	-
?	3,7 %	15,8	-

5.6.7.3. Darstellung von Methylencyclobutan (76,77)

194 g (0,5 Mol) Pentaerythrittetrabromid (74) wurden in einem 4 l Dreihalskolben (starkes Schäumen während der Reaktion) auf dem Wasserbad unter Rühren mit 250 ccm Wasser und 195 g Zinkstaub versetzt. Zur Aktivierung des Zinks wurden 1 ccm konzentrierte Salzsäure und 25 ccm absoluten Äthanol zuge- tropft und die Reaktionsmischung auf 85° erhitzt. Weitere 200 ccm Äthanol wurden in ungefähr 2 h zugetropft. Die Reak- tionsprodukte destillierten über eine 40 cm Kolonne, eine Ätherbrücke und einen absteigenden Kühler in eine Vorlage (Methanol/Trockeneis). Die Temperatur am Ende der Kolonne stieg langsam auf 40°. Nach Beendigung der Reaktion wurden weitere 50 ccm Äthanol zugefügt, die Badtemperatur auf 95° er- höht und die Destillation fortgesetzt, bis die Temperatur am Ende der Kolonne auf 78° anstieg. Das Destillat wurde zweimal mit Eiswasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 26,5 g Kohlenwasserstoff = 78 % d.Th. (Lit.: 60-85 %). Durch gaschromatographische Unter- suchungen ergab sich für das Kohlenwasserstoffgemisch folgen- de Zusammensetzung:

(Bedingung: Fraktometer F6, Perkin-Elmer, 4m-Säule "TGL I", Zimmertemperatur, 68 ccm Wasserstoff/Min.)

Subst.	Anteil	Ret.(Min.)	Lit.(76)	Lit.(77)
	83,1 %	10,3	80 %	54-58 %
	3,4 %	8,5		24-28 %
	1,4 %	6,9		-
	11,2 %	5,4		13-18 %
	0,8 %	3,9		1-3 %

IR-Spektrum (Gas):	2930 cm ⁻¹	ss
	1695 "	s
	875 "	ss
	770 "	b

Das Methylencyclobutan ließ sich auf einem präparativen Gaschromatographen rein abtrennen. (Bedingung: Präparativer Gaschromatograph, O-Säule (Silikon) Z.T. 0,45 atm. Helium.)

Retentionszeit: Methylencyclobutan 11 Min.

5.6.7.4. Darstellung von 3-Methyl-1.2-butadien

(Dimethylallen (LXXXVI.) (78))

In einem 1 l Scheidetrichter schüttelte man 10 Min. bei Zimmertemperatur 92 g (1,09 Mol) 3-Methyl-1-butin-3-ol mit 330 ccm konzentrierter Salzsäure. Die organische Phase wurde über Nacht bei 0°C mit Kaliumkarbonat getrocknet. Das Trockennittel entfernte man durch Filtration, und die Chlorverbindung ließ man tropfenweise innerhalb von 2 h in eine Lösung von 22,0 g (0,60 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 260 ccm absolutem Tetrahydrofuran eintropfen. Als Reaktionsgefäß benutzte man einen 1 l Dreihalskolben, der mit einem mech. Rührer und einem Tropftrichter versehen war. Die leicht siedenden Reaktionsprodukte wurden in einer Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) aufgefangen, die am Ende mit einem Calciumchlorid-Trockenrohr versehen war. Nachdem man die gesamte Menge 3-Methyl-3-chlor-1-butin hinzugegeben hatte, rührte man unter Rückfluß noch 18 h. Dann destillierte man das Rohprodukt und 1/3 des T.H.F.s. über eine gute Kolonne ab. Das Dimethylallen wurde gaschromatographisch abgetrennt. Die Gesamtausbeute (Rohprodukt) betrug 49,7 g = 36 g Dimethylallen (0,55 Mol) = 95 % d. Lit. (Bedingung: Präparativer Gaschromatograph, O-Säule (Silikon) Z.T.D. 45 atm. Helium.

Retentionszeiten (Min.)

Unbekannt	10,6 %	8,8 Min.
Dimethylallen	72,3 %	10,4 "
THF	17,3 %	37,6 "
	100,2 %	

IR-Spektrum (Gas): 1950 cm⁻¹ m
 852 " m
 840 m

6. Literaturverzeichnis

- 1) W.Kirmse, "Organic Chemistry", Vol. 1 "Carben-Chemistry", Academic Press Inc. New York 1964
- 2) W.R.Bamford, T.S.Stevens
J. chem. Soc. (London) 1952, 4735
- 3) K.Freudenberg und F.Blümel
Liebigs Ann. Chem. 440, 45 (1924)
- 4) G.M.Kaufmann, J.A.Smith, G.G.Vander Stouw und
H.Schechter, J. Amer. chem. Soc. 87, 935 (1965)
- 5) W.von E.Doering und L.H.Knox
J.Amer. chem. Soc. 78, 4947 (1956)
- 6) I.Hine, Divalent Carbon, S.110-112, Ronald Press Co.,
New York 1964 und Lit. Nr. 1
- 7) W.Kirmse und G.Wächtershäuser
Tetrahedron (London) 22, 63 (1966)
- 8) W.Kirmse, Referat "Neues über Carbene"
Angew. Chem. 73, 161 (1961)
- 9) L.Friedmann und H.Schechter
J. Amer. chem. Soc. 82, 1003 (1960)
- 10) W.Kirmse, H.J.Schladetsch und H.W.Bücking
Chem. Ber. 99, 2579 (1966)
- 11) Dissertation, H.J.Schladetsch
Marburg 1965
- 12) Diplomarbeit, H.W.Bücking
Marburg 1966
- 13) W.Kirmse und H.Dietrich
Chem. Ber. 98, 4025 (1965)
- 14) Dissertation, H.Dietrich
Marburg 1966
- 15) H.Musso und U.Biethan
Chem. Ber. 100, 119 (1967)

- 16) F.T.Bond und D.E.Bradway
J. Amer. chem. Soc. 87, 4977 (1965)
- 17) G.Maier
Tetrahedron Letters (London) 1965, 3603
- 18) P.S.Skell und R.R.Engel
J. Amer. chem. Soc. 88, 4883 (1966)
- 19) P.S.Skell und R.R.Engel
J. Amer. chem. Soc. 87, 1135 (1965)
- 20) C.MacKay, M.Marschall und R.Wolfgang
J. Amer. chem. Soc. 86, 4741 (1964)
- 21) J.D.Dubrin, C.MacKay und R.Wolfgang
J. Amer. chem. Soc. 86, 4747 (1964)
- 22) K.C.Brannock, R.D.Burpitt, H.E.Davis,
H.S.Pridgen und J.G.Thweat
J. org. Chemistry 29, 2579 (1964)
- 23) K.C.Brannock und R.D.Burpitt
J. org. Chemistry 26, 3576 (1961)
- 24) G.Stork und R.S.Dowd
J. Amer. chem. Soc. 85, 2178 (1963)
- 25) G.L.Closs und R.A.Moss
J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964)
- 26) P.Warrick jr. und W.H.Saunders jr.
J. Amer. chem. Soc. 84, 4095 (1962)
- 27) J.H.Powell und M.C.Waiting
Tetrahedron (London) 7, 305 (1959)
- 28) C.H.DePuy und D.H.Proemsdorf
J. Amer. chem. Soc. 82, 634 (1960)
- 29) W.von E.Doering und L.H.Knox
J. Amer. chem. Soc. 83, 1989 (1961)
- 30) G.R.Harvey
J. org. Chemistry 31, 1587 (1966)

- 31) W.von E.Doering und C.H.DePuy
J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953)
- 32) W.Kirmse und D.Graßmann
Chem. Ber. 99 1746 (1966)
- 33) Ein Präparat der B.A.S.F.
- 34) L.A. Yanovskaya, B.A. Rudenko, V.F. Kucherov,
R.N. Stepanova und G.A. Kogan
Übersetzung Iswesstija, Akademii, Nauk, SSSR
Nr. 12, 2189 (1962)
- 35) R.S.Rasmussen und R.R.Brattain
J. Chem. Physics, 15, 131 (1947)
- 36) K.B.Wiberg, G.M.Lampmann, R.P.Ciula,
D.S.Connor, P.Schertler und L.Lavanish
Tetrahedron 21, 2749 (1965)
- 37) H.M.Frey und I.Stevens
Proc. chem. Soc. 1964, 144
- 38) L.Friedmann, H.Schechter, J.Bayless
und J.A.Smith
J. Amer. chem. Soc. 87, 659 (1965)
- 39) K.Wiberg und J.M.Lavanish
J. Amer. chem. Soc. 88, 5272 (1966)
- 40) R.B.Woodward und R.Hoffmann
J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965)
- 41) M.A.Battiste und M.F.Burns
Tetrahedron Letters (London) 1966, 523
- 42) J.W.Wilt, J.M.Kosturik und Orlowski
J. org. Chemistry 30, 1052 (1965)
- 43) W.Kirmse und K.H.Pook
Chem. Ber. 98, 4024 (1965)
- 44) Ein Präparat der B.A.S.F.
- 45) W.M.Jones und M.H.Grasley
Tetrahedron Letters (London) 1962, 927

- 46) W.M.Jones, M.H.Grasley und W.S.Brey jr.
J. Amer. chem. Soc. 85, 2754 (1963)
- 47) W.von E.Doering, P.M.L.Flamme
Tetrahedron 2, 75 (1958)
- 48) K.Bayes
J. Amer. chem. Soc. 83, 3712 (1961)
- 49) F.I.Bond und D.E.Bradway
J. Amer. chem. Soc. 87, 4977 (1965)
- 50) K.Griesbaum (Referat)
Angew. Chem. 78, 953 (1966) u. dort zitierte Lit.
- 51) W.T.Boden
Tetrahedron Letters (London) 1967, 447
- 52) P.S.Skell und R.Engel
J. Amer. chem. Soc. 88, 3749 (1966)
- 53) R.Huisgen
Angew. Chem. 67, 439 (1955)
- 54) Dissertation, H.Schütte,
Marburg 1966
- 55) H.H.Steche
Chem. Ber. 97, 2681 (1964)
- 56) H.M.Frey, Advanced in Physical org. Chemistry 4
(1966), Academic Press, London u. New York, S. 170
- 57) J.W.Powell und M.C.Whiting
Tetrahedron (London) 7, 305 (1959)
- 58) L.Friedmann und H.Schechter
J. Amer. chem. Soc. 81, 5512 (1959)
- 59) C.M.Buess, I.V. Korrabinos, P.V.Kunz und
L.C.Gibbons
Natl. Advisory Comm. Aeronaut, Tech. Note 1021
(1946) C.A. 41, 4113 e (1947)

- 60) C.E.Boerd, A.L.Henne, K.W.Greenlee,
W.L. Perilstein und J.M.Derfer
Ind. Engng. Chem. 41, 609 (1949) u. dort zit. Lit.
- 61) De Wilde
Liebigs Ann. Chem. 130, 372 (1864)
- 62) Org. Synth. Col. Vol. IV, S. 264 (1963)
- 63) O.Isler und H.Gumann
Helv. chim. Acta 40, 1242 (1957)
- 64) W.von E.Doering und C.H.DePuy
J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 (1953)
- 65) G.R.Harvey
J. org. Chemistry 31, 1587 (1966)
- 66) W.Kirmse und L.Horner
Chem. Ber. 89, 2762 (1956)
- 67) J.S.Mihina und R.M.Herbst
J. org. Chemistry 15, 1086 (1950)
- 68) Dissertation, H.Dietrich,
Marburg (1966) S. 57
- 69) J.W.Huffmann und T.W.Bethea
J. org. Chemistry 30, 2956 (1956)
- 70) R.T.Arnold, J.S.Bucklay jr. und J.Richter
J. Amer. chem. Soc. 69, 2322 (1947)
- 71) V.Porter
J. Amer. chem. Soc. 45, 1086 (1923)
- 72) Präparat der B.A.S.F.
- 73) Org. Synth. Col. Vol. I 1951, 425 (Sec. Printing)
- 74) Org. Synth. Col. Vol. II 1950, 476
- 75) M.S.Murray und E.Stevenson
J. Amer. chem. Soc. 66, 812 (1944)
- 76) J.M.Conia, P. Leriverend und J.L.Ripoll
Bull. Soc. chim. France 28, II 1803 (1961)

77) V.A.Slabey

J. Amer. chem. Soc. 68, 1335 (1946)

78) W.S.Bailey und C.R.Pfeifer

J. org. Chemistry 20, 95 (1955)

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 1965 bis Januar 1967 im Organisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/L. unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Kirmse ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Kirmse, danke ich für die stete wissenschaftliche Beratung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein gewährtes Stipendium.

Lebenslauf

Am 19. März 1940 wurde ich, Hans-Walter Bücking, als 4. Kind des Chemikers Dr. Walter Bücking und seiner Ehefrau Dr. Adele Bücking, geb. Bonnet, in Düsseldorf geboren.

Die Volksschule besuchte ich von Ostern 1946 bis zum Frühjahr 1950 in Ratingen bei Düsseldorf.

1950 siedelten wir nach Flörsheim/M. um. Von 1950 bis 1959 besuchte ich das Realgymnasium in Rüsselsheim/M. und bestand am 27. Februar 1959 die Reifeprüfung.

Am 5. Mai 1959 begann ich mein Chemiestudium an der Philipps-Universität in Marburg/L., wo ich am 25. Juli 1962 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1963 studierte ich an der Universität in Wien und kehrte dann im Wintersemester 1963/64 nach Marburg zurück.

Am 15. Dezember 1964 bestand ich die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Im Januar 1965 begann ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W. Kirmse meine Diplomarbeit über das Thema "Intramolekulare Reaktionen von γ -substituierten Alkylcarbenen". Am 10. Jan. 1966 erhielt ich den akademischen Grad eines Diplom-Chemikers.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

In Marburg: Balli, Dimroth, Kirmse, Kuhn, Mahr, Musso, Pfeil, Schmid, Schmidbauer, Schmidt, Schultheiß, Walcher.

In Wien: Ballczo, Kainz, Kratzel, Kuffner, Pailer, Schlögel und Wessely.

